Beitrag zur Kenntnis der anomalen magnetischen Rotationsdispersion von Lösungen

---

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der
philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ernst Miescher

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Beitrag zur Kenntnis der anomalen magnetischen Rotationsdispersion von Lösungen

---

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der
philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ernst Miescher

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. HAGENBACH und Dr. H. VEILLON.

Basel, den 28. Januar 1930.

Prof. Dr. H. ZÖRNIG.
Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, III. Jahrgang, Nr. 2, 1930.

Beitrag zur Kenntnis der anomalen magnetischen Rotationsdispersion von Lösungen

von Ernst Miescher.

I. Einleitung.

§ 1.

Eine Zusammenstellung der älteren Literatur zur Frage der anomalen magnetischen Rotationsdispersion findet sich bei DREPPER[1]) und bei ELIAS[2]).

In neuerer Zeit liegen nur wenige Untersuchungen auf diesem Gebiete vor. Drei Arbeiten von ROBERTS[3]) und seinen Mitarbeitern bringen Messungen an Salzen von Fe, Co und Ni, hauptsächlich im Ultraviolett. PFLEIDERER[4]) findet starke Anomalien bei organischen Körpern. Wir werden auf diese Arbeiten noch ausführlich zurückkommen, weshalb sie hier nur erwähnt seien.

Neuere theoretische Untersuchungen scheinen endlich den alten Streit zwischen der sogenannten „Drude'schen Theorie der Molekularströme" und der „Voigt'schen Theorie des Halleffektes" zu beenden. DORFMANN[5]) und LADENBURG[6]) zeigen, dass die zwei Typen von Anomalien die symmetrische, wie sie vor allem

---

[1]) FR. DREPPER: Über anomale Dispersion der magn. Rotationspolarisation. Diss. Münster 1907.

[2]) G. J. ELIAS, Anomale magn. Drehungsdispersion und selektive Absorption. Utrecht 1909.

[3]) R. W. ROBERTS, J. H. SMITH und S. S. RICHARDSON, Phil. Mag. **44**, 912, 1922. — R. W. ROBERTS, Phil. Mag. **49**, 397, 1925. — E. RICHARDS und R. W. ROBERTS, Phil. Mag. **3**, 770, 1927.

[4]) W. PFLEIDERER, ZS. f. Phys. **39**, 663, 1926.

[5]) J. DORFMANN: ZS. f. Phys. **17**, 98, 1923.

[6]) R. LADENBURG, ZS. f. Phys. **34**, 898, 1925; **46**, 186, 1928; Phys. ZS. **26**, 685, 1925.

bei Gasen, und die unsymmetrische, wie sie in anderen Fällen beobachtet wird, auf zwei verschiedenen Wirkungen des Magnetfeldes beruhen. Die diamagnetische Drehung, beruhend auf der Larmorpräzession der Elektronenbahnen, führt zu einer Anomalie der Form

$$\frac{1}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2}$$

ν = Frequenz des Lichtes $\quad \nu_i$ = Eigenfrequenz

also dem symmetrischen Typus (Fig. 1). Die paramagnetische

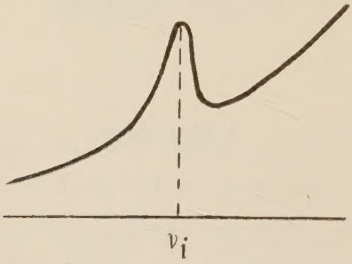


Fig. 1. Symmetrische Drehungsanomalie.

Drehung ist eine Folge der Orientierung der Elektronenbahnen. Sie kann also nur bei Atomen mit magnetischem Moment auftreten. Ihre Kennzeichen sind eine Anomalie der Form

$$\frac{1}{\nu_i^2 - \nu^2},$$

also von unsymmetrischem Typus (Fig. 2) und die allen para-

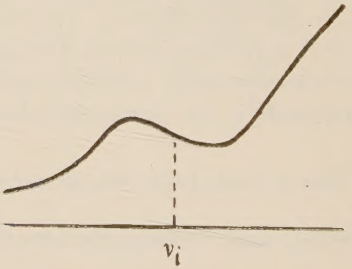


Fig. 2. Asymmetrische Drehungsanomalie.

magnetischen Phänomenen eigene Temperatur- und Feldabhängigkeit. Becquerel[1]) und de Haas bestätigten kürzlich quantitativ diese Abhängigkeit durch Messungen an einem Kristall mit seltenen Erden bei tiefen Temperaturen. Ebenso wiesen sie an

[1]) J. Becquerel und W. J. de Haas, ZS. f. Phys. **52**, 678, 1929; **57**, 11. 1929

demselben Körper die Gültigkeit der Ladenburg'schen Formeln der paramagnetischen Rotationsdisperion nach, wenigstens im Gebiete normaler Dispersion. Die Anwendung der Ladenburg'schen Formeln im Absorptionsgebiete selbst beschränkt sich naturgemäss auf Gase, in festen und flüssigen Körpern kann nur qualitative Übereinstimmung erwartet werden.

Die von Schmauss[1]) erhaltenen Resultate an Farbstoffen in wässriger Lösung, welche als Drehungsanomalien im Sinne der Dorfmann-Ladenburg'schen paramagnetischen Drehung gedeutet werden könnten, müssen heute wohl als nicht reell angesehen werden, nachdem sie trotz mehrfacher Versuche[2]) nicht reproduziert werden konnten.

Die ausgedehnten Messungen von Elias[3]) an Salzen seltener Erden zeigen sehr komplexen Charakter. Ihre Entwirrung in dem Sinne, dass eine übersichtliche Beziehung zwischen den Drehungsanomalien und der Absorption hergestellt wäre, ist bis jetzt nicht vorgenommen.

Krethlow[4]) versuchte die Resultate von Pfleiderer[5]) an Kampherchinon in diesem Sinne zu analysieren. Er zerlegt die Absorptionsbande in Resonanzkurven und konstatiert ein Zusammenfallen dieser Resonanzmaxima mit den Maxima und Minima der Drehungskurve.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob sich solche Zusammenhänge auch bei andern Körpern auffinden lassen. Zu diesem Zwecke wurden die in dieser Arbeit zusammengestellten Messungen vorgenommen.

II. Apparatur.

§ 2. Magnetfeld.

Zur Messung der magnetischen Drehung stand mir die Apparatur, welche Pfleiderer benützt hatte, zur Verfügung. Sie ist eingehend von Krethlow[6]) beschrieben. Ein Halbschattenpolarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld von Schmidt u. Haensch. Zwischen Polarisator und Analysator war eine grosse, eisenfreie Magnetspule eingepasst, die während angemessener Zeit ein Feld von rund 2000 Gauss zu liefern vermochte.

[1]) A. Schmauss, Ann. d. Phys. **2**, 280, 1900; **8**, 842, 1902; **10**, 853, 1903.
[2]) Fr. Bates, Ann. d. Phys. **12**, 1091, 1903. — Fr. Drepper, loc. cit.
[3]) G. J. Elias, loc. cit. und Ann. d. Phys. **35**, 298, 1911.
[4]) A. Krethlow, ZS. f. Phys. **42**, 840, 1927.
[5]) W. Pfleiderer, loc. cit.
[6]) A. Krethlow, ZS. f. wiss. Phot. **23**, 233, 1925.

Bei der Untersuchung von Lösungen muss man danach trachten, die Differenz zwischen den gemessenen Drehungen von Lösung und Lösungsmittel möglichst gross zu erhalten. Diese Differenz ist in erster Näherung proportional dem Produkt (cf. § 9)

$$q \cdot d \cdot H$$

q = Konzentration der Lösung
d = Schichtdicke
H = Feldstärke.

Handelt es sich um absorbierende Körper, wie stets im Falle anomaler Rotationsdispersion, so kann $q \cdot d$ nicht über einen

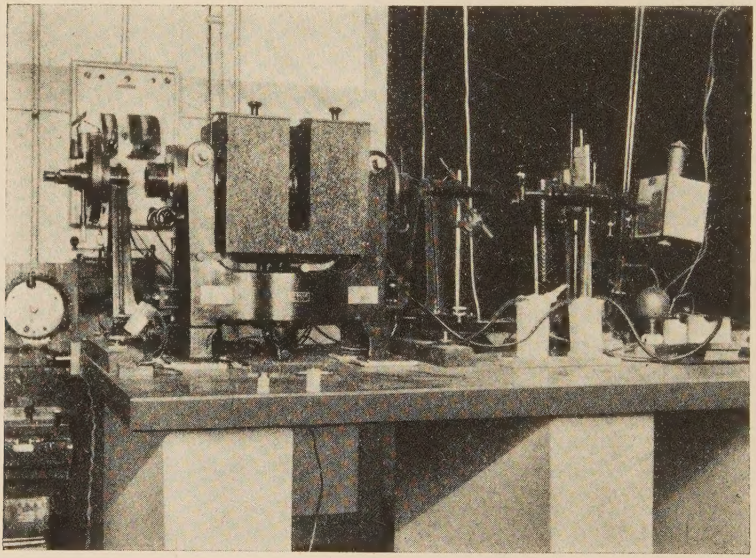


Fig. 3. Apparatur.

gewissen Betrag gesteigert werden, der von der Lichtstärke der zur Messung verwandten Apparatur abhängt. Denn mit wachsendem $q \cdot d$ wächst gleichzeitig die Absorption der Lösung. Eine Steigerung des Drehungseffektes ist also nur durch Vergrösserung der Feldstärke H möglich. Starke Felder können ohne sehr grossen Aufwand zwar nur in kleiner Ausdehnung erreicht werden, sodass die Schichtdicke klein gewählt werden muss. Bei stark absorbierenden Körpern, worum es sich im folgenden nur handelt, macht es trotzdem keine Schwierigkeit, den maximalen Wert $q \cdot d$ zu erreichen, da die Löslichkeit hiezu genügt.

In dieser Überlegung ersetzte ich die von Pfleiderer benützte Spule durch einen grossen Elektromagneten. Zur Verwendung

kam der Magnet von Boas[1]). Er ist in der zitierten Abhandlung eingehend beschrieben. Mit ihm war es möglich, Felder über 20000 Gauss zu erhalten, was also einer Steigerung des Drehungseffektes auf mehr als das Zehnfache des mit der Spule zu erhaltenden Betrages entspricht.

Der in der Konstruktion von der üblichen Bauart abweichende Magnet hat sich im Verlaufe meiner Messungen gut bewährt. Die Kühlung durch den eingebauten Ventilator erwies sich stets als ausreichend, der Magnet vertrug dauernd 2,1 Kilowatt Belastung. Eine Viertelstunde nach Inbetriebnahme war die Temperatur und somit der Widerstand der Wicklung konstant, die Temperatur des Eisens allerdings erst nach Stunden. In betriebswarmem Zustande konnte durch eine Akkumulatorenbatterie von 120 Volt unter Vorschaltung eines kleinen, fein regulierbaren Widerstandes von einigen Zehntel Ohm ein Strom von 18 Ampère unterhalten werden. Durch den Regulierwiderstand konnte der Strom während des anfänglichen Widerstandsabfalles und bei gelegentlichen Spannungsschwankungen der Batterie konstant gehalten werden. Zur Strommessung diente ein Siemens und Halske-Präzisionsinstrument mit Shunt. 1 Skalenteil = 0,5 Amp. Konstanz auf 0,1 Amp. konnte leicht erreicht werden.

Wegen der besonderen Wicklungsart und der dadurch erreichten hohen Isolation darf nach Boas[2]) ohne Durchschlagsgefahr der volle Strom ein- und ausgeschaltet werden. Aus Vorsicht geschah trotzdem Ein- und Ausschalten in der Regel bei gedrosseltem Strom. Versehentlich plötzliche Abschaltung ertrug der Magnet aber durchaus ohne Schaden.

Um den Magnet zwischen Polarisator und Analysator einbringen zu können, mussten diese mit ihren Stativen von der Grundplatte entfernt werden. Sie wurden in grösserem Abstande (73 cm) auf einer gusseisernen, zweimal rechtwinklig gebogenen, auf Stellschrauben ruhenden Schiene neu montiert. Auf diese Weise war es möglich, den Magnet zum Zwecke der Justierung ein- und aus zu schieben. Anfänglich standen Polarisationsapparat und Magnet auf besonderen Gestellen, dieser auf einem fahrbaren Tisch. Um der Notwendigkeit vielen Nachjustierens, die diese Aufstellung mit sich brachte, zu entgehen, wurde später die ganze Apparatur auf einem stabilen Tisch mit Marmorplatte aufgebaut. Der Magnet stand auf dünnen, geseiften Holzunterlagen und konnte auch so trotz seines Gewichtes von 220 kg ohne Mühe auf der Tischplatte verschoben werden.

[1]) H. Boas und Th. Pederzani, ZS. f. Phys. **19**, 351, 1923.

[2]) Boas, loc. cit., p. 358.

Die verschiebbaren, durch Spannkloben festgehaltenen Polkerne von 85 mm Durchmesser besassen Durchbohrungen von 18 mm Durchmesser; sie trugen Kegelstutzpolschuhe: Kegelwinkel gegen die Achse 60°, Stirnflächen 19 mm Durchmesser.

Die Polschuhe erhielten schlitzförmige Öffnungen von 3×8 mm. Schlitze schwächen das Feld weniger als gleich grosse, runde Öffnungen[1]).

§ 3. Optik.

Durch eine Linse (L_1 in Fig. 4) von 73 mm Brennweite wurde der Spalt (Sp) des als Lichtquelle dienenden Monochromators zwischen den Polschuhen (PS) abgebildet.

Damit die Helligkeitsverteilung im Gesichtsfeld eines Halbschattenapparates gleichmässig und konstant, d. h. unabhängig von Schwankungen in der Lichtquelle und der Augenstellung ist,

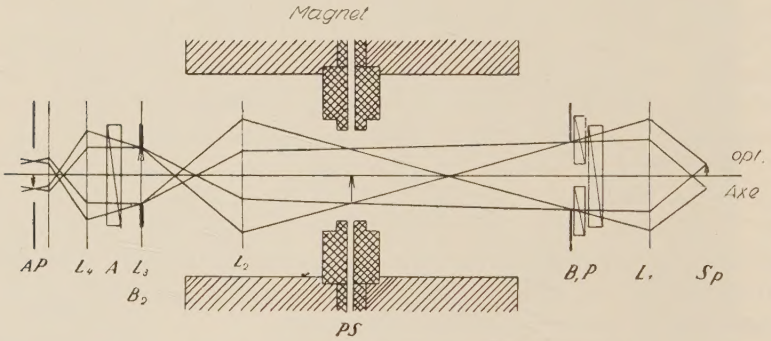


Fig. 4. Strahlengang $\left(\frac{\text{Querdimensionen}}{\text{Längsdimensionen}} = \frac{20}{1}\right)$.
Die Bilder der Lichtquelle sind durch Pfeile angedeutet.

muss auf der Blende (B_2) beim Analysator und auf der Augenpupille (AP) ein Bild der Lichtquelle liegen, und es darf kein zwischen den Diaphragmen (B_1, B_2) von Polarisator (P) und Analysator (A) möglicher Strahl eine Abblendung erfahren[2]).

Elias[3]) genügte dieser Bedingung am einfachsten, indem er die Polspalte selbst als Analysatorblende benutzte. Er setzte den Analysatornicol unmittelbar hinter den Polschuh in die Bohrung des Polkernes hinein.

---

[1]) H. du Bois, Ann. d. Phys. **42**, 939, 1913.

[2]) Landolt, Das opt. Drehungsvermögen. 2. Aufl. Braunschweig 1898, p. 289. — Schönrock, Handb. d. Phys. (Springer) Bd. XIX, p. 732.

[3]) Elias, loc. cit.

Die Montierung von Analysator und Teilkreis an meinem Apparat erlaubte mir eine solche Anordnung nicht. Ich musste deshalb eine Hilfslinse (L_2) benützen, mit der ich ein zweites Bild der Lichtquelle auf der Analysatorblende (B_2) erzeugte. Diese Linse von 90 mm Brennweite befand sich in der Mitte zwischen Polschuh (PS) und Analysator (A) in der Bohrung des Magneten (M). Zur Verstärkung des Fernrohrobjektivs (L_4) musste diesem eine zweite Hilfslinse (L_3) von 100 mm Brennweite vorgesetzt werden. Diese wurde so abgeblendet, dass die erwähnte photometrische Bedingung überall erfüllt war.

Es ist zwar prinzipiell nicht richtig, Linsen zwischen Polarisator und Analysator einzuschalten. Durch Reflexion und Brechung wird die Polarisation beeinflusst, was sich in Nullpunktschwankungen des Apparates für verschieden farbiges Licht äussert. Jedoch spielen diese bei der Messung der magnetischen Drehung keine Rolle, da durch Kommutieren des Magnetfeldes die Lage des Nullpunktes eliminiert werden kann. Das Gesichtsfeld war vollkommen homogen, die Trennungslinien absolut scharf. Aufeinander folgende Einstellungen ohne zwischengeschaltete Substanz stimmten bei kleinem Halbschatten überein bis zur Grenze der Ablesungsgenauigkeit am Teilkreis (0,01°).

§ 4. Monochromator.

Als Spektralapparat zur Erzeugung homogenen Lichtes diente der geradsichtige, zum Polarisationsapparat passende Monochromator von Schmidt und Haensch. Die geradlinig angeordnete Wolframdrahtspirale einer gasgefüllten 6 Volt Osram-Glühlampe, auf den Eintrittspalt projiziert, diente als Lichtquelle. Um maximale Helligkeit zu erreichen, konnte die Lampe während der Einstellung am Analysator durch Kurzschliessen eines Widerstandes erheblich überlastet werden.

Ein- und Austrittspalt wurden beide einander gleich (0,25 mm) gewählt. Bei gleichen Spaltweiten ist (vorausgesetzt gleiche Objektivbrennweiten) für eine bestimmte Homogenität die Intensität des Lichtes am grössten[1]). Der ausgeschnittene Spektralbezirk hat dann in erster Näherung dreieckförmige Intensitätsverteilung, deren Grundlinie in meinem Falle bei 0,25 mm Spaltbreite 3 bis 5 mμ für Violett resp. Rot überdeckte. Diese verhältnismässig grossen Spaltweiten mussten gewählt werden, um auch in den Absorptionsgebieten genügend Licht zur Messung

[1]) G. J. Elias, ZS. f. Instr.-Kunde **11**, 79 und 145, 1911.

zu haben. Es wird später diskutiert werden, ob Fehler aus diesem Umstande entspringen können.

Die Spaltbreiten wurden konstant belassen, also in verschiedenen Spektralbezirken mit Licht verschiedener Homogenität gemessen. Denn in der zu untersuchenden Lösung im Magnetfeld befand sich ein Spaltbild; eine Veränderung des Spaltes hätte wegen der Inhomogenität des Feldes zu Fehlern Anlass geben können.

Nach der Spaltbreite hatte sich, entsprechend der Vergrösserung durch die Beleuchtungslinse die Schlitzbreite der Polschuhe zu richten. Es ergab sich so die Breite von 3 mm.

Die Trommel des Monochromators wurde mit Hilfe von Spektrallinien neu geeicht, die Eichung mit einem Hilger Spektralapparat mit Wellenlängen-Trommel nachgeprüft. Die angegebenen Wellenlängen beziehen sich auf die Mitte des ausgeschnittenen Spektralbereichs (opt. Schwerpunkt).

Störend, aber nicht vermeidbar sind bei Monochromatoren die Reflexionen an den Flächen der Objektive. Sie bewirkten hier, dass bei den Messungen im Violett im Gesichtsfeld rote Flecken auftraten. Wenn der Körper selektiv Violett absorbierte, traten diese naturgemäss besonders stark hervor. Ein Gelatinefilter, enthaltend Indigokarmin, hinter dem Austrittspalt befestigt, entfernte das Rot vollkommen.

§ 5. Gefäss zur Aufnahme der Lösung.

Die Herstellung passender Gefässe bereitete anfänglich einige Schwierigkeit. Da die Polschuhe sich im Betriebe langsam erwärmen (bis 30—35°), musste für gleichbleibende Temperatur der Lösung gesorgt werden.

Zur Untersuchung der benzolischen Lösungen musste wegen

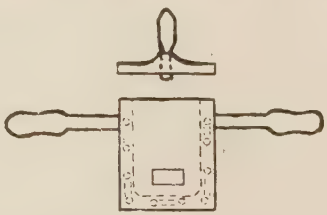


Fig. 5. Messinggefäss.

der nach Stunden dauernden Messzeit das Gefäss vollkommen dicht sein. Es wurde ein Metallgefäss (Messing) (Fig. 5) innen vergoldet, mit Wasserdurchfluss hergestellt.

Ein U-förmiger Messingrahmen wurde mehrmals quer durchbohrt, abwechselnd auf beiden Seiten mit Aussparungen versehen, dann beidseitig mit Messingblechen von 0,5 mm Dicke verlötet. Durch die Bohrungen wurde Wasser der gewünschten Temperatur geleitet, worauf sehr rasch Gefäss mit Inhalt diese Temperatur annahmen. Die seitlichen Messingbleche besassen Öffnungen von 4×8 mm, nur wenig grösser als zum Durchlass des Lichtes nötig war. So war die Lösung bestmöglich gegen Wärmeaufnahme von den Polen geschützt.

Die Fenster wurden mit aufgekitteten Gläsern verschlossen. Als Kitt, der von Benzol nicht angegriffen wird und vollkommen dicht hält, kam reines Wasserglas zur Verwendung. Die Gläser mussten 1,5 mm dick gewählt werden (Deckgläser der Polarisationsröhren von Schmidt und Haensch), da dünnere unter der Wirkung des Kittes gekrümmt wurden und die Optik des Apparates störten. Der zur Reinigung des Gefässinnern abnehmbare Deckel war ebenfalls mit Wasserglas abgedichtet. Er trug zum Einfüllen der Lösung eine kleine, mit Stöpsel dicht verschliessbare Öffnung. Auf diese Art war die Lösung gegen Verdampfung geschützt; auch nach Stunden war keine Konzentrationsänderung zu konstatieren.

Bei den alkoholischen Lösungen konnte an Stelle von Wasserglas Picein zur Kittung verwendet werden. Es gelang dann, dünnere, planparallel geschliffene Gläser von 0,4 mm Dicke spannungsfrei aufzukitten, indem mittels Durchleiten von Wasserdampf durch die Kühlbohrungen das ganze Gefäss über den Schmelzpunkt des Piceins erwärmt wurde.

Zur Untersuchung der anorganischen, zum Teil stark hydrolysierten Salzlösungen eignete sich das Metallgefäss trotz Vergoldung nicht. Es wurde deshalb noch ein zweites Gefäss ganz aus Glas hergestellt, was für wässrige Lösungen möglich war, da die Abdichtung hier keine Schwierigkeiten bereitet. Ein dickwandiges, U-förmig gebogenes Glasrohr erhielt beidseitig durch Abschleifen parallele Flächen zum Aufkitten der die Seitenwände bildenden Deckgläser. Diese, 0,5 mm dick, konnten mit Picein wiederum mittels Durchleiten von Wasserdampf spannungsfrei aufgekittet werden. Oben erhielt das Gefäss eine ebene Fläche, die mit einem Glasplättchen abgedeckt wurde.

Zur Konstanthaltung der Temperatur des Gefässinnern erwies sich der Wasserdurchfluss durch das Glasrohr als ungenügend. Der Temperaturausgleich durch die schlechtleitende, dicke Glasschicht vollzog sich zu langsam.

Deshalb wurden die Polschuhe noch mit Kühlmänteln aus Kupferblech versehen: An der Kegelfläche anliegende, von Wasser durchströmte Hohlkörper, vorne über den Stirnflächen der Pole mit einem 0,5 mm dicken Kupferblech versehen, das den Durchbohrungen entsprechende Ausschnitte trug und die Lösung gegen die Pole schützte.

Die Poldistanz wurde so eingestellt, dass die Gefässe gerade dazwischen passten. Wegen der Inhomogenität des Feldes ist es unerlässlich, das Gefäss in eine exakt definierte, reproduzierbare Stellung zu bringen. Nach Herausnehmen und Wiedereinsetzen ergaben die gemessenen Drehungswerte keine Abweichungen ausserhalb der Fehlergrenze.

Die Schichtdicke betrug 5,2 mm beim Metallgefäss, 6,5 mm beim Glasgefäss. Zur Berechnung der Verdetkonstanten ist die Kenntnis derselben nicht nötig. Es geht nur das Produkt $H \cdot d$ ein, welches mit einer Normalsubstanz direkt bestimmt werden kann. Nur zur Berechnung der spezifischen Drehung optisch aktiver Substanzen muss die Schichtdicke bekannt sein. Sie wurde dann mikrometrisch gemessen.

Bei 18 Amp. betrug die mittlere Feldstärke in beiden Gefässen 23—24000 Gauss, wobei die Poldistanz nach dem oben Gesagten = Schichtdicke + 2 mal Glasdicke (+ 2 mal 0,5 mm Kupferdicke beim Glasgefäss) war.

III. Messverfahren.

§ 6. Drehungsmessung.

Bei allen Messungen betrug die Stromstärke 18,0 Amp. Die Einstellung des Stromes geschah stets im gleichen Sinne (steigend), um jeden Einfluss der übrigens sehr kleinen Hysteresis auszuschalten. Bei 18 Amp. entsprach einer Stromstärkeänderung um 1% eine Feldänderung von ¼%. Die Stromschwankungen waren kleiner als 0,1 Amp., also die Feldschwankungen kleiner als $1{,}5‰$.

Stets wurde das Feld kommutiert. Die Einstellungen für die zwei Feldrichtungen erfolgten für jeden Punkt sofort hintereinander; wenn viele Einstellungen nötig waren, wurde mehrmals kommutiert.

Die Zahl der Einstellungen für einen Punkt betrug je nach der vorhandenen Lichtintensität 2 bis 12 (in Einzelfällen noch mehr) für jede Feldrichtung. Alle Messungen wurden im völlig verdunkelten Zimmer ausgeführt.

In den Fällen, wo nicht gleichzeitig die optische Drehung bestimmt wurde, konnte der Halbschattenwinkel in den verschiedenen Spektralbezirken verschieden gewählt werden. Er wurde dann so verändert, dass die Helligkeit des Gesichtsfeldes für alle Farben ungefähr gleich und zur Beobachtung günstig war: Für Rot und Gelb meist 3—5°, ansteigend bis zu 20° im Violett.

Vor Beginn und mehrmals zwischen den Messreihen wurde das Gefäss mit Wasser von 20° gefüllt, am Monochromator die dem Na-Licht entsprechende Wellenlänge eingestellt und die Drehung gemessen. Unter Zugrundelegung des Wertes 0,01309 als Verdetkonstante für Wasser von 20°, Na-Licht[1]), wurde hieraus der Faktor zur Umrechnung der Drehungswerte auf Verdetkonstanten ermittelt.

Die Messung der Rotationsdispersion geschah von Rot nach Violett und wieder zurück, meist wurden im Zurückgehen nur einige Kontrollmessungen gemacht. Die Aufnahme der fünf äussersten Punkte im Violett erforderte ungefähr dieselbe Zeit wie das ganze übrige Spektrum und war für das Auge sehr ermüdend.

Auf dieselbe Weise wurde auch die Drehungskurve des leeren Gefässes aufgenommen.

Zur Bestimmung der *optischen* Drehung eines Körpers muss der Nullpunkt des Polarisationsapparates bekannt sein. Wie oben in § 3 bemerkt, unterlag derselbe in meiner Apparatur infolge der eingeschalteten Hilfslinsen kleinen Verschiebungen beim Durchmessen des Spektrums; im Violett machte sich ein Anstieg bis 0.2° bemerkbar. Der Nullpunkt wurde deshalb wenn nötig gesondert bestimmt und in Rechnung gesetzt.

Bedeuten μ^+ und μ^- die für die zwei Feldrichtungen abgelesenen Winkel am Teilkreis und ferner

δ = Nullpunkt (also abgelesener Winkel ohne zwischengeschaltete Substanz);

α = optische Drehung des Körpers;

β = magnetische „ „ „

γ = „ „ „ leeren Gefässes,

so gilt

$$\mu^+ = \delta + \alpha + \beta + \gamma$$
$$\mu^- = \delta + \alpha - \beta - \gamma,$$

[1]) J. W. Rodger und Watson, ZS. f. phys. Chem. **19**, 323, 1896.

und es berechnen sich α und β nach den Formeln

$$\alpha = \frac{\mu^+ + \mu^-}{2} - \delta \qquad \beta = \frac{\mu^+ - \mu^-}{2} - \gamma .$$

Aus α berechnet sich die spezifische Drehung:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{d \cdot q}$$

α in Graden,
d = Schichtdicke in dm,
q = Konzentration angegeben als g Substanz in 1 cm³ Lösung.

Aus β (in Graden) folgt die Verdetkonstante (Drehung des Körpers in Minuten, in 1 cm Schichtdicke, im Felde 1 Gauss):

$$\omega = \frac{\beta \cdot 60}{H \cdot d} = \frac{\beta}{\beta_{H_2O_D}} 0{,}01309$$

d = Schichtdicke in cm,
H = Feldstärke in Gauss,
$\beta_{H_2O_D}$ = die unter denselben Versuchsbedingungen für Wasser von 20° für Na-Licht erhaltene Drehung in Graden.

§ 7. Absorptionsmessung.

Zur Absorptionsmessung diente das Spektralphotometer von König-Martens[1]). Da mir nur die kleine Beleuchtungsvorrichtung zur Verfügung stand, bei der die beiden Lichtwege vor dem Eintrittspalt nur wenige Millimeter Abstand haben, wäre es mir in der üblichen Anordnung nicht möglich gewesen, die Lösungen in demselben Gefässe, in dem die Drehungsmessung vorgenommen war, zu untersuchen. Von einem Teil der Lösungen verfügte ich jedoch nur über kleine Mengen, sodass ich dieselben Proben zu beiden Messungen verwenden musste; ein Umgiessen der kleinen Mengen z. T. konzentrierter benzolischer Lösungen in die Absorptionsgefässe ist ohne Konzentrationsänderungen nicht möglich.

Aus diesem Grunde benützte ich folgende Anordnung, Fig. 6, die mir erlaubte, die Absorptionsmessung an dem gleichen Gefäss, ohne es zu öffnen, vorzunehmen:

Den einen Lichtstrahl in der Beleuchtungsvorrichtung blendete ich auf der Zwillingslinse ab. In den verbleibenden (Strahl 1) brachte ich das Gefäss einmal mit Lösungsmittel, einmal mit der Lösung gefüllt. Den zweiten Spalt beleuchtete ich von der

[1]) F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12**, 984, 1903.

Seite unter Benützung des kleinen am Photometer angebrachten, total reflektierenden Prismas mit einer zweiten Lichtquelle (Strahl 2). Als solche dienten zwei genau gleiche Osram-Milchglaslampen (60 Watt) parallel an dieselbe Spannung angeschlossen, sodass gewährleistet war, dass sie sich während der Messung relativ zu einander nicht veränderten.

Es sei J_2 die durch den Spalt 2 eintretende Lichtintensität,

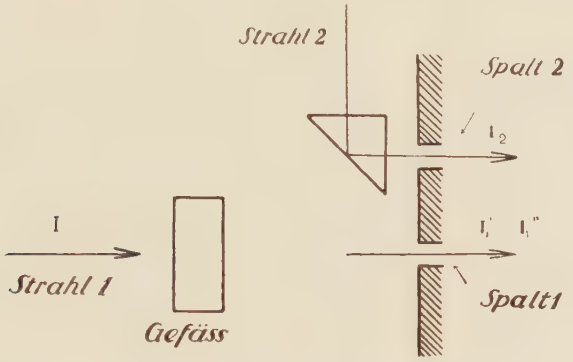


Fig. 6.

J_1 die auf das Gefäss auftreffende im Strahl 1, dann tritt aus dem Gefäss aus und in den Spalt 1 ein die Intensität

$$J_1' = \varrho\, J_1,$$

wenn das Gefäss Lösungsmittel enthält (ϱ = Reflexionsverlust)

$$J_1'' = \varrho\, 10^{-\varepsilon_{\text{mol}}\, c\, d}\, J_1,$$

wenn das Gefäss die Lösung enthält.

ε_{mol} = molarer Absorptionskoeffizient,
c = Konzentration in Grammolekülen im Liter,
d = Schichtdicke in cm.

Im ersten Falle gilt

$$\frac{J_2}{J_1'} = \frac{J_2}{\varrho\, J_1} = \operatorname{tg}^2 \alpha_0$$

im zweiten Falle

$$\frac{J_2}{J_1''} = \frac{J_2}{\varrho \cdot 10^{-\varepsilon_{\text{mol}}\, c\, d} \cdot J_1} = \operatorname{tg}^2 \alpha.$$

α_0 und α sind die am Teilkreis abgelesenen Winkel (korrigiert um den Nullpunktsfehler). Es folgt zur Berechnung von ε:

$$\varepsilon_{mol} = \frac{2\,(\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0)}{d \cdot c}\,.$$

Der Winkel α_0 erwies sich als konstant beim Durchmessen des Spektrums.

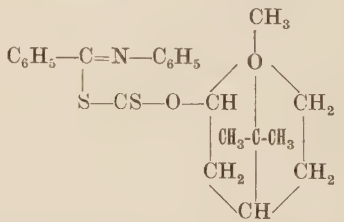
IV. Resultate.

§ 8. Messungen an organischen, optisch aktiven Körpern.

Die Beobachtungen von PFLEIDERER[1]) an Kampherchinon und Diphenylmethylenkampher liessen vermuten, dass die von ihm gemessene aussergewöhnliche Anomalie der magnetischen Drehung vielleicht mit der ebenfalls anomalen optischen Drehung dieser Körper ursächlich zusammenhänge. Denn so ausgeprägte Anomalien sind an andern verdünnten Lösungen mit selektiver Absorption (cf. DREPPER, loc. cit.) ausser an den seltenen Erden nicht beobachtet worden.

Ich untersuchte deshalb zunächst weitere selektiv absorbierende und zugleich anomal optisch aktive Substanzen. Sehr geeignet hiezu sind die von TSCHUGAEFF[2]) dargestellten Körper: Derivate der Xanthogensäure. Herr Prof. Rupe hatte die grosse Freundlichkeit, mir einen solchen Körper, das *Dithiourethan des l-Borneol* ($C_{24}H_{27}S_2N_2O$) in seinem Institute darstellen zu lassen. Ausserdem stellte er mir bereitwilligst einige absorbierende Körper aus seiner reichen Sammlung von optisch Aktiven zur Verfügung. Es sei Herrn Prof. Rupe auch an dieser Stelle hiefür der beste Dank ausgesprochen.

Dithiourethan des l-Borneol in Benzol.



Lösungen rot gefärbt. Bande bei 520 mμ.
Lösung 1: 1,03 gr in 100 cm³ Lösung.
„ *2:* 9,24 „ „ 100 „ „

[1]) W. PFLEIDERER, loc. cit.
[2]) L. TSCHUGAEFF, ZS. f. phys. Chem. **74**, 503, 1910.

Optische und magnetische Drehung.

$d = 0{,}5181$ cm $H = 23000$ Gauss $T = 20{,}0°$.

Tabelle 1.

$\lambda_{m\mu}$	Benzol	Lösung 1				Lösung 2			
	$\omega \cdot 10^4$	β^0	$\omega \cdot 10^4$	α^0	$[\alpha]$	β^0	$\omega \cdot 10^4$	α^0	$[\alpha]$
653,0	238,0	4,78	237,0	− 0,09	− 170	4,84	240,0	− 0,68	− 142
642,0	—	4,97	246,4	− 0,13	− 240	5,02	248,9	− 0,89	− 186
632,0	255,8	5,16	255,8	− 0,17	− 320	5,21	258,3	− 1,13	− 236
622,0	—	5,34	264,8	− 0,18	− 330	5,40	267,7	− 1,42	296
612,0	275,2	5,54	274,7	− 0,20	− 375	5,58	276,7	1,72	− 359
602,0	—	5,75	285,1	− 0,24	− 450	5,66[1])	280,7[1])	− 1,87[1])	390[1])
592,0	296,0	5,96	295,5	− 0,27	− 505				
581,5	—	6,17	305,9	− 0,29	− 545				
571,5	319,8	6,43	318,8	− 0,28	− 525				
561,5	—	6,71	332,7	− 0,23	− 430				
551,5	348,6	7,00	347,1	− 0,14	− 260				
541,0	—	7,32	362,9	+ 0,01	+ 20				
531,0	380,8	7,67	380,3	+ 0,13	+ 240				
521,0	—	8,03	398,1	+ 0,29	+ 545	Bezeichnungen siehe § 6.			
510,5	417,5	8,39	416,0	+ 0,48	+ 900				
490,5	459,6	9,26	459,1	+ 0,65	+ 1220				
470,5	—	10,30	510,7	+ 0,78	+ 1460				

Absorption:

Tabelle 2.

λ	Lösung 1 ε_{mol}	Lösung 2 ε_{mol}	λ	Lösung 1 ε_{mol}
665,0	1,4	0,53	526,0	157
647,5	—	1,66	512,0	157
633,0	5,1	4,18	497,0	143
618,0	—	8,72	486,5	127
606,0	16,9	16,5	475,0	111
582,0	47,9	—	465,0	101
561,0	92,6	—	455,5	99
542,0	133		447,0	117

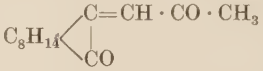
Die Genauigkeit der Drehungswerte β und ω beträgt ½%. Innerhalb dieser Genauigkeit waren die Zahlen reproduzierbar. Aus unmittelbar aufeinander folgenden Einstellungen berechnen sich zwar kleinere Fehler, es treten dann die wechselnden subjektiven Einflüsse des Beobachters nicht zu Tage.

[1]) $\lambda = 607{,}0$ mμ.

Die absoluten Fehler in α sind von derselben Grösse wie die absoluten Fehler in β, also 0,02° bis 0,05° von Rot bis Violett.

Die magnetische Drehung zeigt keine Anomalie, obwohl die optische stark anomal ist. Bei der kleinen Konzentration, wo die Messung in das Absorptionsgebiet hinein möglich ist, liegt kein messbarer Unterschied vor zwischen den Drehungskurven von Lösung und Lösungsmittel. Die Werte der optischen Drehung und der Absorption schliessen sich den von Tschugaeff in Toluol erhaltenen gut an. Von einer Darstellung der Resultate durch Kurven muss hier und im folgenden abgesehen werden, da die Kurven für Lösung und Lösungsmittel in der Reproduktion vollständig zusammenfallen würden.

Benzalcamphoryledon-3-aceton[1]) in Benzol



Lösungen gelb gefärbt. Absorption im Violett.

Lösung 1: 0,421 g in 100 cm³ Lösung
Lösung 2: 1,85 g „ 100 cm³ „
Lösung 3: 15,7 g „ 100 cm³ „

Optische und magnetische Drehung:
$d = 0{,}5181$ cm $H = 23000$ Gauss $T = 20{,}0°$.

Tabelle 3.

$\lambda_{m\mu}$	Benzol	Lösung 2		Lösung 3			
	$\omega \cdot 10^4$	β^0	$\omega \cdot 10^4$	β^0	$\omega \cdot 10^4$	α^0	$[\alpha]$
653,0	236,9			4,69	234,7	1,15	141
632,0	255,2			5,06	253,2	1,25	154
612,0	274,2			5,45	272,7	1,36	167
592,0	296,0			5,87	293,7	1,50	185
571,5	320,0			6,35	317,8	1,66	205
551,5	348,0			6,92	346,3	1,85	228
531,0	381,1			7,57	378,8	2,07	255
510,5	418,4			8,31	415,4	2,33	287
500,5	—	8,78	439,4	8,73	436,9	2,49	307
490,5	461,4	9,24	462,4	9,19	459,9	2,66	327
485,5	—	9,47	473,9	9,42	471,4	2,77	341
480,5	—	9,68	484,4	9,63	481,9	2,89	356
475,5	—	9,97	498,9	9,79[2])	489,9[2])	2,92[2])	359[2])
470,5	510,9	10,25	512,9				
465,5	—	10,49	524,9				
460,5	—	10,75	538,0				
450,5	571,7	11,48	574,5	Lös. 1			
440,0	—	12,16	608,5				

[1]) H. Rupe, M. Werder und K. Takagi, Helv. chim. acta **I**, 309, 1918.
[2]) $\lambda = 478{,}5$ mμ.

Absorption:

Tabelle 4.

$\lambda_{m\mu}$	Lösung 2 ε_{mol}	Lösung 3 ε_{mol}	$\lambda_{m\mu}$	Lösung 2 ε_{mol}	Lösung 3 ε_{mol}
606,0	—	0,09	481,0	—	3,41
542,0	0,42	0,44	475,5	7,25	6,04
511,5	0,85	0,81	465,0	21,7	
497,5	—	1,16	455,0	49,0	
486,0	2,07	2,10	451,0	-	

Benzalcamphoryledon-3-aceton in Alkohol (99%).

Lösungen gelb gefärbt. Absorption im Violett.
Lösung: 2,12 g in 100 cm³ Lösung.

Optische und magnetische Drehung:

$d = 0{,}5181$ cm $H = 24000$ Gauss $T = 20{,}0^0$.

Tabelle 5.

$\lambda_{m\mu}$	Alkohol	Lösung			
	$\omega \cdot 10^4$	β^0	$\omega \cdot 10^4$	α^0	$[\alpha]$
653,0	90,1	1,94	93,5	0,15	137
632,0	96,4	2,07	99,7	0,16	146
612,0	103,6	2,21	106,5	0,19	173
592,0	110,8	2,37	114,1	0,22	201
571,5	119,0	2,55	122,9	0,25	228
551,5	128,6	2,76	133,0	0,28	255
531,0	139,7	2,99	144,0	0,31	283
510,5	151,2	3,26	157,0	0,36	328
490,5	165,8	3,55	171,0	0,42	383
485,5	—	3,63	174,8	0,42	383
480,5	173,0	3,71	178,7	0,43	392
475,5	—	3,79	182,5	0,44	401
470,5	180,6	3,89	187,4	0,45	410
465,5	-	3,94	189,8	0,42	383
460,5	—	4,10	197,5	0,39	356
450,5	199,0				

Absorption:

Tabelle 6.

$\lambda_{m\mu}$	Lösung ε_{mol}
497,5	0,2
486,0	0,7
475,5	4,2
465,0	13,9
455,5	25,0
451,0	41,5

Bezüglich der Genauigkeit gilt dasselbe wie oben. Eine Anomalie der magnetischen Drehung ist auch hier nicht feststellbar. Wiederum fallen für die kleinen Konzentrationen die Werte für Lösung und Lösungsmittel zusammen. Bei der alkoholischen Lösung zeigt sich ein messbarer Unterschied, der Verlauf ist aber völlig normal. Die optische Drehung zeigt eine beginnende Anomalie.

Diese entgegen der Erwartung vollständig negativen Resultate veranlassten mich, die Pfleiderer'schen Messungen mit meiner vervollkommneten Apparatur zu wiederholen. Da die Menge des von Pfleiderer benützten Kampherchinons aufgebraucht war, liess mir Herr Prof. Rupe in verdankenswerter Weise neues herstellen.

Nach dem Vorschlag von Mallemann[1]) nahm ich als Lösungsmittel Alkohol, welcher nur rund halb so stark dreht als das von Pfleiderer benützte Toluol.

Meine Messungen ergaben das folgende Resultat:

Kampherchinon in Alkohol (99%).

Lösungen gelb gefärbt. Selektive Absorption bei $\lambda = 470$ mμ.

Lösung 1: 1,215 g in 100 cm³ Lösung
Lösung 2: 2,04 g „ 100 cm³ „

[1]) R. de Mallemann, Bull. Soc. franç. d. phys. N° 242, p. 30 S, 1927.

Optische und magnetische Drehung:

$d = 0{,}5181$ cm $H = 24000$ Gauss $T = 20{,}0^0$.

Tabelle 7.

$\lambda_{m\mu}$	Alkohol	Lösung 1			Lösung 2		
	$\omega \cdot 10^4$	β^v	$\omega \cdot 10^4$	$\alpha^0_{1\text{ cm}}$	β^v	$\omega \cdot 10^4$	$\alpha^0_{1\text{ cm}}$
653,0	90,1	1,86	89,6	− 0,08	1,88	90,5	− 0,10
632,0	96,4	2,00	96,3	− 0,12	2,01	96,8	− 0,10
612,0	103,6	2,16	104,0	− 0,10	2,15	103,5	− 0,12
592,0	110,8	2,31	111,1	− 0,10	2,27	109,3	− 0,14
571,5	119,0	2,47	118,9	− 0,10	2,49	119,8	− 0,19
551,5	128,6	2,68	129,0	− 0,12	2,69	129,5	− 0,21
531,0	139,7	2,91	140,1	− 0,17	2,91	140,0	− 0,35
521,0	—	3,03	145,8	− 0,23	—	—	—
510,5	151,2	3,15	151,6	− 0,31	3,16	152,1	− 0,60
500,5	—	3,29	158,3	− 0,48	3,30	158,9	− 0,95
490,5	165,8	3,44	165,7	− 0,70	3,41	164,1	− 1,14
480,5	173,0	3,57	172,0	− 0,19	3,62	174,2	− 0,44
475,5	—	3,65	175,7	− 0,08	—	—	—
470,5	180,6	3,74	180,0	0,00	3,68	177,1	+ 0,04
465,5	—	3,83	184,3	+ 0,14	—	—	—
460,5	—	4,00	192,5	+ 0,23	3,97	191,2	—
455,5	—	4,01	193,2	+ 0,27	—	—	—
450,5	199,0	4,08	196,5	+ 0,48	—	—	—
440,0	—	4,28	206,0	+ 0,54	—	—	—

Absorption:

Tabelle 8.

$\lambda_{m\mu}$	Lösung 1 ε_{mol}	$\lambda_{m\mu}$	Lösung 1 ε_{mol}
512	0,5	460	29,0
497	3,2	456	27,9
492	9,5	451	26,9
486	19,5	447	23,5
481	26,4	438	18,5
475	29,5	431	12,6
470	30,1	425	10,5
465	30,6		

Es ist hier die optische Drehung umgerechnet auf 1 cm Schichtdicke ($\alpha^0_{1\,cm}$) angegeben. Von der Berechnung der spezifischen Drehung ist abgesehen.

Optische Drehung und Absorption zeigen denselben Verlauf, wie er von Wedeneewa[1]), Lifschitz[2]), Pfleiderer[3]), Krethlow[4]) gemessen wurde in Toluol. Die magnetische Drehung ist normal. Die kleinen Abweichungen im Violett können nicht als Anomalie gedeutet werden, sie überschreiten zwar die oben angegebene Fehlergrenze von ½% ein wenig, können aber doch nicht bestimmt als von systematischen, subjektiven Fehlern frei erklärt werden. Denn bei kleiner Lichtintensität und grossem Halbschatten sind die Einstellungen am Analysator sehr schwierig und nicht vollkommen von Willkür frei.

Dieses negative Resultat steht zwar wegen der Verschiedenheit der angewandten Lösungsmittel noch nicht in direktem Gegensatz zu Pfleiderers positivem Befund.

Die folgenden Tabellen 9 und 10 enthalten noch Messreihen mit Benzol und Toluol als Lösungsmitteln. Sie sollen nur zur Orientierung über einen etwaigen Einfluss des Lösungsmittels dienen.

Kampherchinon in Benzol.

Magnetische Drehung:

Lösung: 1,22 g in 100 cm³ Lösung.

(Verdetkonstanten von Benzol s. Tabelle 3.)

$d = 0{,}581$ cm $H = 23000$ Gauss $T = 20{,}0°$.

Tabelle 9.

$\lambda_{m\mu}$	β^0	$\omega \cdot 10^4$
653,0	4,78	236,5
602,0	5,73	283,5
551,5	6,99	346,0
521,0	7,99	395,5
500,5	8,76	434,0
490,5	9,23	457,0
480,5	9,72	482,0
470,5	10,26	508,0
460,5	10,76	533,0
450,5	11,45	566,5
440,0	12,24	606,0

[1]) N. Wedeneewa, Ann. d. Phys. **72**, 122, 1923.
[2]) J. Lifschitz, ZS. f. phys. Chem. **105**, 27, 1923.
[3]) W. Pfleiderer, loc. cit.
[4]) A. Krethlow, loc. cit.

Die Drehung der Lösung ist völlig normal, etwas kleiner als die des Lösungsmittels.

Kampherchinon in Toluol.

Magnetische Drehung:

Lösung 1: 1,00 g in 100 cm³ Lösung
Lösung 2: 1,24 g „ 100 cm³ „
Lösung 3: 10,0 g „ 100 cm³ „

$d = 0{,}518$ cm $H = 23000$ Gauss $T = 20{,}0^0$

Tabelle 10.

$\lambda_{m\mu}$	Toluol[1])		Lösung 1		Lösung 2		Lösung 3	
	β^0	$\omega \cdot 10^4$	β^0	$\omega \cdot 10^4$	β^0	$\omega \cdot 10^4$	β^0	$\omega \cdot 10^4$
551,5	6,23	308,5			6,22	308,0	5,97	295,5
541,0	—	—			—	—	6,24	309,0
531,0	—	—	6,80	336,5	—	—	6,53	323,5
521,0	—	—	7,10	351,5	7,10	351,5	6,81	337,5
510,5	—	—	7,42	367,5	—	—	7,11	352,0
505,5	—	—	7,59	376,0	—	—	7,23	358,0
500,5	7,80	386,1	7,77	384,5	7,77	384,5	7,34	363,5
495,5	—	—	7,96	394,0	—	—		
490,5	—	—	8,18	405,0	8,17	404,5		
485,5	—	—	8,41	416,5	—	—		
480,5	8,65	428,0	8,59	425,0	8,62	427,0		
470,5	—	—	9,07	449,0	9,04	447,5		
460,5	9,62	476,0			9,59	473,0		
450,5					10,04	495,5		

Auch in Benzol und Toluol verhält sich die magnetische Drehung völlig normal. Die von Pfleiderer beobachtete Anomalie zeigt sich nicht.

Vergleichen wir z. B. die an meiner Lösung 2 in Toluol (Tabelle 10) beobachteten Werte mit den von Pfleiderer an seiner Lösung 1 erhaltenen. Aus Fig. 2 der Arbeit von Pfleiderer entnehmen wir z. B. für $\lambda = 460$ mμ eine Differenz der Drehungswerte von Lösung und Lösungsmittel der Grösse $0{,}045^0$ [2]), gemessen im 5 cm-Rohr für 1 Amp. (60,8 Gauss). Umgerechnet auf meine

[1]) Das mir gerade zur Verfügung stehende Toluol war nicht vollkommen rein, weshalb seine Verdetkonstanten etwas kleiner als bei Pfleiderer sind.

[2]) Tabelle 15 daselbst enthält für Toluol Werte, die mit den in Fig. 2 eingezeichneten nicht übereinstimmen, da wohl die in Tabelle 15, aber nicht die in Tabellen 1—5 und in Fig. 2 eingetragenen Werte um die Drehung der Verschlussplatten korrigiert sind.

Versuchsbedingungen müsste sich ergeben (0,518 cm Schichtdicke, 23000 Gauss):

$$\frac{0{,}045^0 \cdot 0{,}518 \cdot 23\,000}{5 \cdot 60{,}8} = 1{,}75^0.$$

In erster Näherung ist der Unterschied der Drehungen von Lösung und Lösungsmittel der Konzentration proportional (cf. § 9).

Die Lösung 1 von Pfleiderer enthielt 0,2024 g in 100 cm^3.

Meine Lösung 2 enthielt 1,24 g in 100 cm^3,

also wäre zu erwarten gewesen:

$$\frac{1{,}24 \cdot 1{,}75^0}{0{,}2024} = 10^0.$$

Nicht $^1/_{100}$ dieser zu erwartenden Anomalie konnte nachgewiesen werden. $0{,}1^0$ hätte sicher beobachtet werden können; der tatsächlich gemessene Unterschied beträgt nur $0{,}03^0$ (cf. Tabelle 10) und liegt noch innerhalb der Fehlergrenze.

Vergleichen wir ferner meine Lösung 1 (Toluol, Tabelle 10) mit Lösung 4 von Pfleiderer. Beide sind von derselben Konzentration, 1,00 g in 100 cm^3.

Für $\lambda = 493\ m\mu$ gibt Pfleiderer als Differenz $0{,}028^0$ [1]), woraus nach Umrechnung wie oben sich ergibt

$$1{,}1^0,$$

also elfmal mehr als zur Beobachtung sicher gereicht hätte.

Nach meinen Messungen halte ich die Pfleiderer'schen Resultate nicht für reell. Ich glaube sie durch einen Mangel in seiner Apparatur erklären zu müssen. Es hatte sich nämlich vor Beginn meiner Untersuchung als nötig erwiesen, den Monochromator, den kurz vorher Pfleiderer benützt hatte, zur Reparatur an die Herstellerfirma zu schicken, da *das austretende violette Licht durch Rot stark verunreinigt* war. (Der Fehler lag in den Kittflächen oder in Reflexionen im Prisma.) Wenn Pfleiderer seine Messungen an Violett absorbierenden Körpern ausführte, blieb ihm im Absorptionsgebiet vorwiegend das falsche rote Licht, das die Substanz ungeschwächt durchsetzte. Pfleiderer benützte keine Filter. So erklärt sich die Abnahme der Drehungswerte im Violett mit Eintritt in die Bande.

Man vergleiche mit dieser Erklärung die Beobachtungen Pfleiderers: „dass da, wo die Absorption flach verläuft, die Umkehr der magnetischen Drehung langsam vor sich geht; wo

[1]) Die Differenz ist wieder der Kurve in Fig. 2 (Original der Diss. Basel) entnommen, nach Tabelle 4 wäre sie noch grösser.

die Absorption steil geht, ist auch die Umkehr der magnetischen Drehung eine rasche."[1])

„Es verschieben sich die Umkehrpunkte in den Kurven der magnetischen Drehung mit zunehmender Konzentration nach Rot, und zwar ist die Verschiebung derart, dass die Umkehrpunkte der optischen und der magnetischen Anomalie an der gleichen Stelle im Spektrum liegen (beim Beginn des Absorptionsstreifens)"[2])

Die kleinen Unregelmässigkeiten der Drehungskurven, die Pfleiderer als kleine, der Hauptanomalie überlagerte Anomalien deutet, dürften durch Zufälligkeiten in der Verteilung des falschen Lichtes vorgetäuscht sein.

Natürlich können bei dieser Sachlage auch die Pfleiderer'schen Kurven der optischen Rotationsdispersion nicht quantitativ richtig sein. Es erklärt sich vielleicht auf dieselbe Weise, dass Pfleiderer für seine Lösung 2 (von derselben Konzentration wie die in seiner Fig. 1 ebenfalls eingezeichnete Kurve von Wedeneewa) im Absorptionsgebiet höhere Werte findet als Wedeneewa, solange die Drehung kleiner als im Rot, kleinere Werte, sobald die Drehung grösser als im Rot ist.

Dieselbe Deutung wird auch die in Fig. 4 der Arbeit Pfleiderers enthaltene merkwürdige Anomalie des Diphenylmethylenkamphers in Benzol treffen.

Pfleiderer[3]) zog aus seinen Messungen den Schluss, dass dem Kampherchinon negative magnetische Drehung zuzuschreiben sei. Von Mallemann[4]) wurden hiegegen Bedenken erhoben. Pfleiderer gibt zwei Gründe an: Der erste Schluss, die im Absorptionsgebiet sicher negative Drehung wird mit der obigen Deutung hinfällig. Der zweite Schluss, der sich auf die ausserhalb des anomalen Gebietes erhaltenen Resultate gründet, muss in doppelter Beziehung korrigiert werden: Pfleiderer zeigt, dass in seiner Lösung 4 auf 1000 Moleküle Toluol sechs Kampherchinonmoleküle entfallen. „Wäre die magnetische Drehung des Kampherchinons gleichsinnig wie die von Toluol nur von kleinerem Betrage, so könnte der Unterschied zwischen der magnetischen Drehung von Toluol und der Lösung höchstens $6^0/_{00}$ betragen", schliesst er. Hiegegen ist einzuwenden, dass dieser Schluss nur richtig wäre, wenn in der Lösung ein Kampherchinonmolekül den Raum *eines* Toluolmoleküls einnähme, was aber von vornherein sicher nicht vorausgesetzt werden darf. Zudem berechnet Pfleiderer die

[1]) Loc. cit. p. 673.
[2]) Loc. cit. p. 672.
[3]) Loc. cit. p. 668.
[4]) R. de Mallemann, loc. cit.

Differenz für $\lambda = 632{,}5$ und 568,5 mμ zu 3 bzw. 4%, aber offenbar unter Benützung der in seinen Tabellen 4 und 15 nicht vergleichbar angegebenen Werte für Lösung und Toluol, wodurch er in Wirklichkeit die Drehung der Verschlussplatten erhält (vgl. Anmerkung S. 113). Berücksichtigt man dieses Versehen, so findet man nur 2 resp. 1,5%, was an der von ihm angegebenen Fehlergrenze liegt.

Es dürfte also kein Grund mehr bestehen, dem Kampherchinon eine Ausnahmestellung zuzuschreiben.

Als Resultat meiner Untersuchungen an optisch aktiven Körpern ergibt sich also das folgende: Das Vorhandensein einer Anomalie der optischen Drehung bedingt nicht anomale magnetische Drehung; jedenfalls ist eine solche mit den üblichen Hilfsmitteln nicht zu beobachten.

§ 9. Messungen an Kobaltsalzen.

Die Arbeiten von Roberts[1]) und seinen Mitarbeitern an Co-, Ni- und Fe-salzen veranlassten mich, meine Untersuchungen an diesen Körpern fortzusetzen. Roberts hat hauptsächlich im Ultraviolett gemessen, einzelne Punkte auch im Sichtbaren. Bei den Co-Salzen konstatierte er einen Sprung der Drehungen auf den beiden Seiten des Absorptionsbandes, oft mit Vorzeichenwechsel verbunden, jedoch setzte er seine Messungen nicht durch den Absorptionsstreifen hindurch fort. Seine Kurven lassen deutlich eine Anomalie vermuten (beim Co $(NH_4SO_4)_2$ ergänzt Roberts seine Kurve in diesem Sinne); es war also von Interesse, den genauen Verlauf durch die Absorption hindurch zu verfolgen.

Die Co-salze eignen sich hierzu vortrefflich, ihre Absorption (Maximum bei 510 mμ) liegt vollkommen im Sichtbaren.

Es wurden die folgenden Salze untersucht:

Co	Sulfat	$CoSO_4$
	Nitrat	$Co(NO_3)_2$
	Chlorür	$CoCl_2$

Die Substanzen waren als reinst nickelfrei bezogen von E. Merck in Darmstadt.

Von den Salzen wurden wässrige Lösungen hergestellt. Wegen ihres stark hygroskopischen Charakters kann die Konzentration nicht durch Auflösen einer gewogenen Menge bestimmt werden. Es wurde mittels Pyknometer die Dichte für verschiedene Temperaturen ermittelt. Aus den Tabellen von Landolt-Börnstein

[1]) Roberts, loc. cit.

Kobaltsulfat in Wasser.

Magnetische Drehung:

Tabelle 11.

$\lambda_{m\mu}$	H_2O	Lösung 1 $q_2=0{,}0580$ $s_{20/4}=1{,}0545$		Lösung 1a $q_2=0{,}0629$ $s_{20/4}=1{,}0596$		Lösung 2 $q_2=0{,}1485$ $s_{20/4}=1{,}1390$		Lösung 3 $q_2=0{,}298$ $s_{20/4}=1{,}2720$	
	$\omega\cdot10^4$	$\omega\cdot10^4$	Ω	$\omega\cdot10^4$	Ω	$\omega\cdot10^4$	Ω	$\omega\cdot10^4$	Ω
653,0	105,8	105,2	− 0,11	104,8	− 0,20	103,4	− 0,17	100,1	− 0,16
642,0	109,5	108,2	− 0,29	108,6	− 0,17	106,8	− 0,20	103,8	− 0,16
632,0	113,3	111,8	− 0,35	112,2	− 0,22	111,4	− 0,10	107,8	− 0,15
622,0	117,1	116,3	− 0,16	116,9	0,00	115,5	− 0,07	112,8	− 0,08
612,0	120,9	120,1	− 0,16	120,7	0,00	120,5	+ 0,05	117,3	− 0,04
602,0	125,4	124,8	− 0,08	125,4	+ 0,05	124,8	+ 0,04	122,9	+ 0,03
592,0	129,8	129,8	+ 0,08	130,0	+ 0,10	130,2	+ 0,15	129,4	+ 0,14
581,5	134,4	135,2	+ 0,29	135,9	+ 0,42	136,3	+ 0,30	136,9	+ 0,30
571,5	139,4	141,1	+ 0,53	141,7	+ 0,62	143,3	+ 0,52	146,2	+ 0,53
561,5	145,1	147,4	+ 0,69	148,2	+ 0,81	151,0	+ 0,73	156,2	+ 0,76
551,5	151,0	153,2	+ 0,67	153,6	+ 0,71	157,7	+ 0,81	162,1	+ 0,76
541,0	156,9	158,9	+ 0,61	159,7	+ 0,76	162,5	+ 0,71		
531,0	163,7	164,1	+ 0,19	164,3	+ 0,22	164,7	+ 0,23		
521,0	170,3	168,4	− 0,43	168,4	− 0,39				
510,5	178,1	172,0	− 1,52	172,4	− 1,33				
500,5	185,8	177,2	− 2,18	176,0	− 2,34				
490,5	194,2	183,5	− 2,75	181,7	− 3,01				
480,5	203,9	188,9	− 3,90	188,9	− 3,67				
470,5	213,3	198,9	− 3,76	195,8	− 4,24				
460,5	223,5	210,1	− 3,47	208,7	− 3,57				
450,5	234,9	221,4	− 3,47	221,6	− 3,18				
440,0	247	237	− 2,53	233,5	− 3,20				
$\Delta\,\Omega$	rot		0,2		0,2		0,09		0,04
	violett		0,5		0,5				

konnte die Konzentration entnommen werden. Jedoch stimmen die dort angegebenen Werte unter sich nicht überein (natürlich auf dieselbe Temperatur umgerechnet, wozu die Dichtebestimmungen für verschiedene Temperaturen dienten). Z. B. weichen die Werte $s-1$ (s = Dichte) für $CoCl_2$ nach Franz (Interpolationstafel I, p. 386, 5. Auflage 1923) um 8% ab von den nach Wagner, Jones, Heydweiller in den kleineren Tafeln (Tafel 6, p. 419, 421, 424) angegebenen, die jedoch unter sich übereinstimmen. Es wurde deshalb eine Stammlösung jedes Salzes, aus der die andern durch Verdünnen hergestellt waren, einer quantitativen

Kobaltnitrat in Wasser.

Magnetische Drehung:

Tabelle 12.

$\lambda_{m\mu}$	Lösung 1 $q_2 = 0{,}0638$ $s_{20/4} = 1{,}0494$		Lösung 2 $q_2 = 0{,}162$ $s_{20/4} = 1{,}1265$		Lösung 3 $q_2 = 0{,}559$ $s_{20/4} = 1{,}4221$	
	$\omega \cdot 10^4$	Ω	$\omega \cdot 10^4$	Ω	$\omega \cdot 10^4$	Ω
653,0	103,0	− 0,37	99,1	− 0,35	80,7	− 0.35
642,0	106,2	− 0,55	103,4	− 0,27	84,6	− 0,33
632,0	110,4	− 0,43	106,6	− 0,33	88,4	− 0.31
622,0	114,3	− 0,37	111,0	− 0,25	92,7	− 0.28
612,0	118,5	− 0,26	115,3	− 0,17	97,9	− 0.22
602,0	122,9	− 0,26	119,9	− 0,15	103,2	− 0,17
592,0	127,6	− 0,17	125,2	− 0,02	110,4	− 0.06
581,5	132,6	− 0,03	131,0	+ 0,12	119,3	+ 0.10
571,5	138,5	+ 0,23	137,9	+ 0,36	129,8	+ 0.30
561,5	144,5	+ 0,34	144,9	+ 0,53		
551,5	150,4	+ 0,37	151,2	+ 0,60		
541,0	156,4	+ 0,43	156,8	+ 0,59		
531,0	161,1	− 0,17				
521,0	165,7	− 0,72				
510,5	170,2	− 1,64				
500,5	174,8	− 2,50				
490,5	179,9	− 3,42				
480,5	187,5	− 3,99				
470,5	195,6	− 4,30				
460,5	206,7	− 4,02				
450,5	219,2	− 3,68				
440,0	231,7	− 3,50				
$\Delta\,\Omega$	rot	0,2		0,09		0,03
	violett	0,5				

elektrolytischen Fällung des Co unterworfen, welche mit der nach den kleinen Tafeln bestimmten Konzentration Übereinstimmung bis 1% ergab[1]).

Von jedem Salz wurden drei Konzentrationen untersucht (beim $CoSO_4$ 4), die kleinste war so gewählt, dass die Lichtintensität reichte, um durch den Absorptionsstreifen hindurch messen zu können.

[1]) Herrn Prof. Fichter, in dessen Institut ich die Analysen ausführen durfte, sei auch hier bestens gedankt.

Kobaltchlorür in Wasser.

Magnetische Drehung:

Tabelle 13.

$\lambda_{m\mu}$	Lösung 1 $q_2 = 0{,}0548$ $s_{20/4} = 1{,}0469$		Lösung 2 $q_2 = 0{,}0828$ $s_{20/4} = 1{,}0712$		Lösung 3 $q_2 = 0{,}257$ $s_{20/4} = 1{,}2163$	
	$\omega \cdot 10^4$	Ω	$\omega \cdot 10^4$	Ω	$\omega \cdot 10^4$	Ω
653,0	109,6	+1,04	111,8	+1,10	129,6	+1,41
642,0	113,4	+1,07	115,9	+1,18	134,6	+1,49
632,0	117,5	+1,16	120,3	+1,27	140,9	+1,62
622,0	122,1	+1,35	124,8	+1,38	147,6	+1,77
612,0	126,2	+1,42	129,4	+1,52	155,0	+1,96
602,0	131,2	+1,54	134,8	+1,66	163,3	+2,16
592,0	136,5	+1,78	140,3	+1,84	172,8	+2,42
581,5	142,1	+2,02	147,0	+2,18	183,5	+2,74
571,5	148,6	+2,37	153,8	+2,46	195,4	+3,10
561,5	155,4	+2,66	160,7	+2,67	204,3	+3,27
551,5	161,3	+2,66	167,5	+2,81		
541,0	167,5	+2,73	173,4	+2,82		
531,0	172,8	+2,40	177,6	+2,43		
521,0	176,8	+1,78	179,5	+1,69		
510,5	180,7	+0,88				
500,5	185,3	+0,14				
490,5	191,0	0,50				
480,5	197,0	−1,35				
470,5	207,5	−1,07				
460,5	220,0	0,52				
450,5	231,3	−0,52				
440,0	245,1	−0,10				
$\Delta\,\Omega$	rot	0,2		0,10		0,05
	violett	0,45				

Die Tabellen 11—13 und Fig. 7—9 enthalten die Resultate ausgedrückt in Verdetkonstanten.

Zur Aufnahme der Lösungen diente das in § 5 beschriebene Glasgefäss.

Schichtdicke: 0,65 cm

Mittlere Feldstärke: 22600 Gauss.

Temperatur: 20—21°.

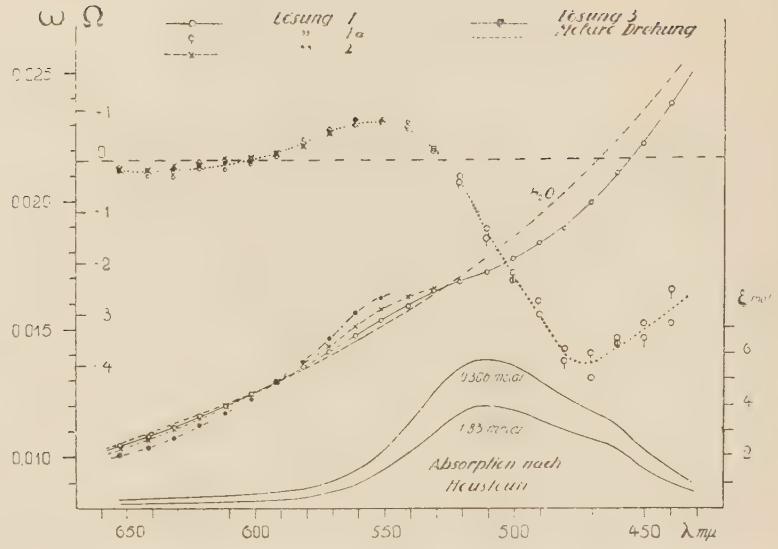


Fig. 7. Magnetische Drehung und Absorption von Kobaltsulfat in Wasser.

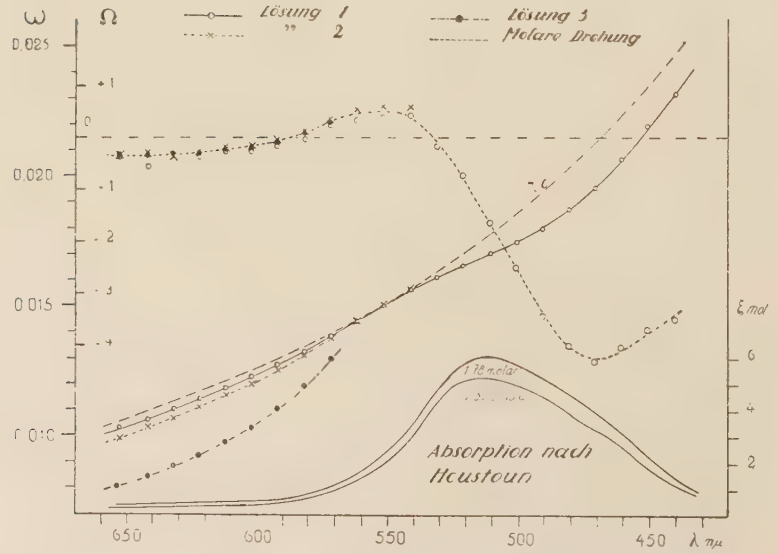


Fig. 8. Magnetische Drehung und Absorption von Kobaltnitrat in Wasser.

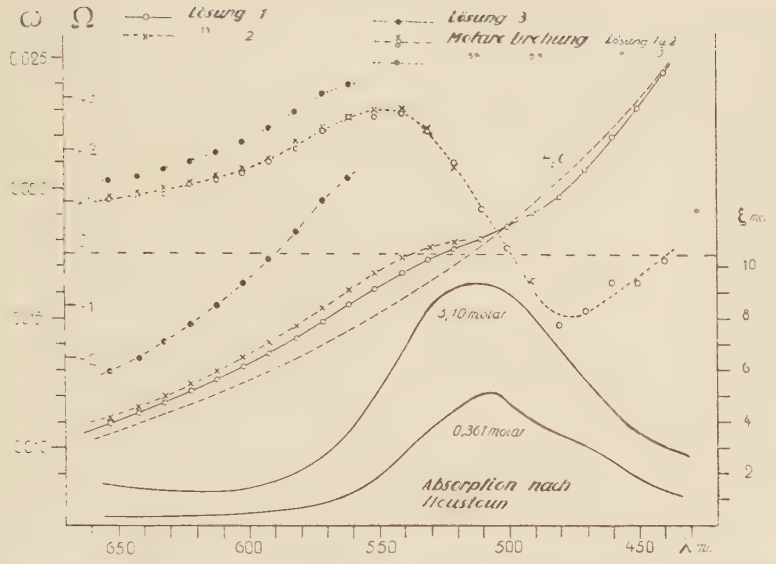


Fig. 9. Magnetische Drehung und Absorption von Kobaltchlorür in Wasser.

Es bedeutet:

ω = Verdetkonstante der Lösung;

ω_1 = „ des Lösungsmittels Wasser;

q_2 = Konzentration angegeben in g wasserfreies Salz in 1 cm³ Lösung;

$s_{20/4}$ = Dichte der Lösung für 20°, reduziert auf Wasser von 4°.

Die Bedeutung von Ω und $\Delta\Omega$ wird später erklärt werden.

Die Genauigkeit der Werte ω beträgt ½%. Dem entspricht im Rot ein Fehler von $0{,}6\ 10^{-4}$ im Violettt $1{,}1\ 10^{-4}$.

Alle drei Salze drehen anomal; es ist aber noch zu prüfen, ob die Anomalien nicht etwa ähnlich wie vielleicht die Schmausschen durch Umstände vorgetäuscht sind, auf die Bates[1]) aufmerksam gemacht hat, und die darin bestehen, dass an den Rändern eines Absorptionsstreifens bei nicht vollkommen homogenem Licht Verschiebungen des für die Analysatoreinstellungen massgebenden Schwerpunkts des Lichtes eintreten und scheinbar anomale Rotationsdispersion bewirken können.

---

[1]) F. J. Bates, Ann. d. Phys. **12**, 1080, 1903.

Ein sicheres Kriterium dafür, ob solche Fehler vorliegen, kann folgendermassen gefunden werden[1]). Man füllt das Gefäss im Magnetfeld mit reinem Lösungsmittel und bringt die absorbierende Lösung in einem Hilfsgefäss an irgend einer Stelle ausserhalb des Feldes in den Strahlengang. Treten dann keine Anomalien auf, so sind sicher die Bates'schen Fehler ohne Einfluss. Auf diese Weise gemessene Werte gaben keine messbaren Abweichungen von der Drehungskurve des Lösungsmittels (Wasser). Übrigens müssten sich solche Fehler beim Kampherchinon mit viel steilerer Absorptionskurve stärker als bei den Co-salzen bemerkbar gemacht haben.

Die von Roberts gegebenen Kurven im angrenzenden Ultraviolett schliessen sich den hier gemessenen gut an. Er findet übereinstimmend positive Drehung für das Chlorür, negative für das Sulfat und das Nitrat.

Die Anomalie der Kurven muss also als reell und von den Co-Atomen bewirkt angesehen werden. Der Gang der Anomalie ist bei allen drei Salzen parallel, es tritt jedoch eine durch das Anion bewirkte Verschiebung in Richtung der Ordinatenachse ein[2]).

Über die Absorption der Co-salzlösungen liegen ausgedehnte Messreihen über das ganze infrarote, sichtbare und ultraviolette Gebiet vor von Houstoun.[3]) Die von ihm (p. 531) angegebenen Werte von ε_{mol} (definiert wie in § 7) berechnet aus zwei Konzentrationen, sind in Fig. 7—9 eingezeichnet. Das Beer'sche Gesetz gilt annähernd nur bei $Co(NO_3)_2$, während ε_{mol} wächst bei $CoCl_2$, aber abnimmt bei $CoSO_4$ mit der Konzentration.

Im folgenden wird versucht, aus den Verdetkonstanten von Lösung und Lösungsmittel unter der Annahme einfacher Additivität ohne Wechselwirkung die Drehung der gelösten Substanz zu berechnen. Es ist zu untersuchen, ob die so errechnete Drehung von der Konzentration unabhängig ist (Verdet'sches Gesetz) oder nicht.

Um die aus den verschiedenen Salzen errechneten Drehungswerte unter sich vergleichen zu können, müssen sie auf die gleiche Molekülzahl bezogen sein.

Ist ω die Verdetkonstante einer Substanz, so definieren wir als *molare Drehung:*

$$\Omega = \frac{\omega}{N} , \qquad (1)$$

[1]) F. J. Bates, loc. cit. p. 1096.

[2]) Vgl. R. Wachsmuth, Wied. Ann. d. Phys. **44**, 381, 1891.

[3]) R. A. Houstoun, Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh, **31**, 521, 1910/11.

wenn N die Anzahl der in 1 cm³ Substanz enthaltenen Mole derselben bedeutet.

Ω ist also die Drehung einer Substanz in Minuten, im Felde 1 Gauss, für 1 cm Schichtdicke, wenn in 1 cm³ 1 Mol enthalten ist.

Es gilt

$$N = \frac{s}{M} \tag{2}$$

wo s = Dichte der Substanz = Gewicht eines cm³,
M = Molekulargewicht,

also aus (1) und (2)

$$\Omega = \frac{\omega}{s} M . \tag{3}$$

Um aus Ω die in der Literatur als *molekulare Drehung*[1]) bezeichnete Grösse zu berechnen, ist Ω durch $\omega_0 M_0$ zu dividieren.

ω_0 = Verdetkonstante für Wasser von 4°,
M_0 = 18,016 (Molekulargewicht des Wassers).

Die molekulare Drehung eignet sich zur Darstellung der Rotations*dispersion* nicht, da sie wegen des von λ abhängigen ω_0 die Drehung für verschiedene Wellenlängen mit verschiedenen Einheiten misst.

Enthält eine Mischung (Lösung)

q_1 g der Substanz 1 (Lösungsmittel) in 1 cm³
q_2 g „ „ 2 (gelöste Substanz) „ 1 cm³

mit den resp. Molekulargewichten M_1 M_2, so enthält sie

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{q_1}{M_1} \text{ Mole der Substanz 1} \\ n_2 &= \frac{q_2}{M_2} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad 2 \end{aligned} \tag{4}$$

in 1 cm³. Die entsprechenden molaren Drehungen seien Ω_1 Ω_2, dann gilt gemäss der obigen Definition (1) bei Annahme von Additivität für die Verdetkonstante ω der Lösung:

$$\omega = n_1 \Omega_1 + n_2 \Omega_2 , \tag{5}$$

also mit (4)

$$\omega = \frac{q_1}{M_1} \Omega_1 + \frac{q_2}{M_2} \Omega_2$$

[1]) Vgl. z. B. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., p. 391, 14. Aufl. 1923.

und mit (3)

$$\omega = \frac{q_1}{s_1}\,\omega_1 + \frac{q_2}{M_2}\,\Omega_2 \tag{6}$$

woraus

$$\Omega_2 = \frac{M_2}{q_2}\left(\omega - \frac{q_1}{s_1}\,\omega_1\right). \tag{7}$$

(Molare Drehung der gelösten Substanz.)

Aus (6) folgt mit (3):

$$\omega = \frac{q_1}{s_1}\,\omega_1 + \frac{q_2}{s_2}\,\omega_2\,. \tag{8}$$

Mischungsregel in der Form von Schönrock[1]). Aus (8) ersieht man, dass zur Berechnung von ω_2 der Verdetkonstanten des gelösten Stoffes die Kenntnis der Dichte desselben (s_2) nötig ist.

Aus (8) folgt

$$\omega - \omega_1 = \left(\frac{q_1}{s_1} - 1\right)\omega_1 + \frac{q_2}{s_2}\,\omega_2$$

und mit

$$\frac{q_1}{s_1} + \frac{q_2}{s_2} = 1\,, \tag{9}$$

welche Gleichung aussagt, dass bei der Vermischung keine Volumkontraktion oder Dilatation eintritt:

$$\omega - \omega_1 = \frac{q_2}{s_2}\,(\omega_2 - \omega_1)\,. \tag{10}$$

Da (8) und (9) somit auch (10) bei verdünnten Lösungen jedenfalls in erster Näherung gültig sind, so folgt hieraus die frühere Behauptung (cf. § 2, § 8), dass in erster Näherung die Differenz der Drehungen von Lösung und Lösungsmittel der Konzentration proportional ist.

Die nach Gleichung (7) berechneten Werte der molaren Drehung Ω sind in den Tabellen 11—13 enthalten und in Fig. 7—9 als Kurven aufgetragen.

---

[1]) O. Schönrock, ZS. f. Phys. **46**, 314, 1928.

Für die Genauigkeit der Werte Ω ergibt sich gemäss Gleichung (7) folgendes: Der Fehler $\Delta\Omega$ in Ω berechnet sich in üblicher Weise nach

$$\Delta\Omega = \frac{M_2}{q_2}\sqrt{\left(\omega - \frac{q_1}{s_1}\omega_1\right)^2\left(\frac{\Delta q_2}{q_2}\right)^2 + \Delta\omega^2 + \left(\frac{q_1}{s_1}\right)^2\Delta\omega_1^2 + \left(\frac{\omega_1}{s_1}\right)^2\Delta q_1^2}.$$

Es gilt

$$\begin{aligned} s_1 &\sim 1 \text{ (Dichte des Wassers)},\\ q_1 &= s - q_2 \sim 1,\\ \Delta q_1 &= \Delta s + \Delta q_2 \sim \Delta q_2,\\ &\quad (\Delta s \ll \Delta q_2) \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta q_2}{q_2} = 10^{-2} \text{ (Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung 1\%)}$$

$$\omega_1 \sim \begin{matrix}1{,}2\\2{,}5\end{matrix}\ 10^{-2} \qquad \Delta\omega \sim \Delta\omega_1 \sim \begin{matrix}0{,}6\\1{,}3\end{matrix}\ 10^{-4}$$

[obere Zahlen für Rot (600 mμ), untere für Violett (450 mμ)], somit:

$$\Delta\Omega = \frac{M_2}{q_2}\sqrt{(\omega-\omega_1)^2\,10^{-4} + \begin{matrix}0{,}7\\3{,}5\end{matrix}\ 10^{-8} - \begin{matrix}1{,}5\\6{,}3\end{matrix}\ 10^{-8}\,q_2^2}.$$

Nach dieser Formel sind die in den Tabellen angegebenen $\Delta\Omega$ berechnet, sie sind in der Hauptsache durch die Fehler in ω und ω_1 bedingt.

Aus den Kurven für Ω folgt innerhalb der erreichten Genauigkeit die Gültigkeit der Mischungsregel (Verdet'sches Gesetz) für $Co(NO_3)_2$ und $CoSO_4$, während für $CoCl_2$ die molare Drehung mit der Konzentration wächst. Es ist offensichtlich, dass dieser Anstieg mit dem von Houstoun konstatierten Anwachsen des molaren Absorptionskoeffizienten zusammenhängt. Bei $CoSO_4$ lässt sich derselbe Parallelismus nicht nachweisen; hier sind aber die Absolutwerte von Ω klein und von der Grössenordnung der Fehler.

Die Kurven der molaren Drehung für $CoSO_4$ und $Co(NO_3)_2$ lassen sich durch eine kleine Verschiebung von 0,2′ in Richtung der Ordinatenachse innerhalb der Fehlergrenze vollständig zur Deckung bringen; der Einfluss der SO_4 und $2\,(NO_3)$ Ionen auf die Rotationsdispersion äussert sich also in derselben Weise. Bei $CoCl_2$ ist die Differenz der Extrema merklich kleiner, erklärlich

durch die stärkere Dispersion der auch absolut grösseren Drehung des Cl-Ions.

Die molare Drehung zeigt deutlich den Verlauf, wie ihn die Theorie der paramagnetischen Drehung verlangt: Die Anomalie ist unsymmetrisch (cf. § 1). Das Maximum der Absorption fällt mit dem Wendepunkt der Anomalie zusammen.

Das Maximum der Drehung liegt auf der langwelligen, das Minimum auf der kurzwelligen Seite des Absorptionsbandes. In einer von Elias[1]) erhaltenen Kurve zeigt eine blaue Lösung von $CoCl_2$ in Salzsäure (nach K. A. Hofmann, Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., p. 631 enthält eine solche Lösung komplexe Ionen) gerade umgekehrtes Verhalten bei den Banden im Rot. Theoretisch können beide Fälle auftreten[2]).

Die hier untersuchten roten Lösungen enthalten die 2-wertigen Kobalto-ionen; diesen muss die hier gefundene Drehungsanomalie und die zugehörige Absorptionsbande zugesprochen werden.

Einfache, d. h. nicht komplexe Kobalti-salze gibt es nicht ausser dem Kobaltisulfat $Co_2(SO_4)_3$; doch ist auch dieses äusserst unbeständig und geht in kurzer Zeit in das Kobaltosalz über. Seine wässrigen Lösungen sind grün gefärbt. Ihr Absorptionsspektrum zeigt nach Topp[3]) Banden bei 620 mμ und 400 mμ. Drehungsmessungen an Kobaltisulfat wurden der erheblichen experimentellen Schwierigkeiten wegen bis jetzt nicht ausgeführt. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass seine Rotationsdispersion entsprechend dem Verhalten der Absorptionsspektren von der der Kobaltosalze verschieden sein wird.

Schliesslich seien noch die Resultate erwähnt, die an dünnen Schichten von metallischem Kobalt erhalten wurden. Danach dreht Kobaltmetall stark positiv mit anomaler Dispersion, insofern als die Drehung im Rot grösser ist als im Blau[4]).

Die wässrigen Lösungen der Nickelsalze zeigen Absorptionsbanden bei 700 und 405 mμ (Houstoun)[5]), also an den Grenzen des sichtbaren Spektrums. Eine Lösung von Nickelnitrat ($Ni(NO_3)_2$) in Wasser ($s_{20/4} = 1{,}201$, $q_2 = 0{,}25$) lieferte im Sichtbaren eine völlig normal verlaufende Kurve der Rotationsdispersion. Die Drehung des Salzes ist positiv. Roberts (loc. cit.) findet dasselbe,

[1]) G. J. Elias, Ann. d. Phys. **35**, p. 344, 1911.

[2]) Vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **46**, p. 172.

[3]) J. Topp, Über den Sättigungszustand innerer Komplexsalze. Diss. Münster in W. 1928.

[4]) Literatur bei W. Voigt im Artikel „Magnetooptik" des Graetz'schen Handb. d. Elektr. u. d. Magn. Bd. **4**, p. 433 ff.

[5]) R. A. Houstoun, Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh, **31**, 538, 1910/11.

seine Messungen im Ultraviolett zu beiden Seiten der Bande bei 405 mμ lassen einen ähnlichen Gang der Drehungskurve vermuten, wie ihn die Kobaltsalze im Sichtbaren zeigen.

§ 10. Messungen an Eisensalzen.

Richards und Roberts[1]) führten anschliessend an ihre Untersuchungen an Kobaltsalzen auch Messungen an Eisensalzen aus. Sie bestimmten an sechs bis acht Stellen im sichtbaren Spektrum die magnetische Drehung wässriger Lösungen von

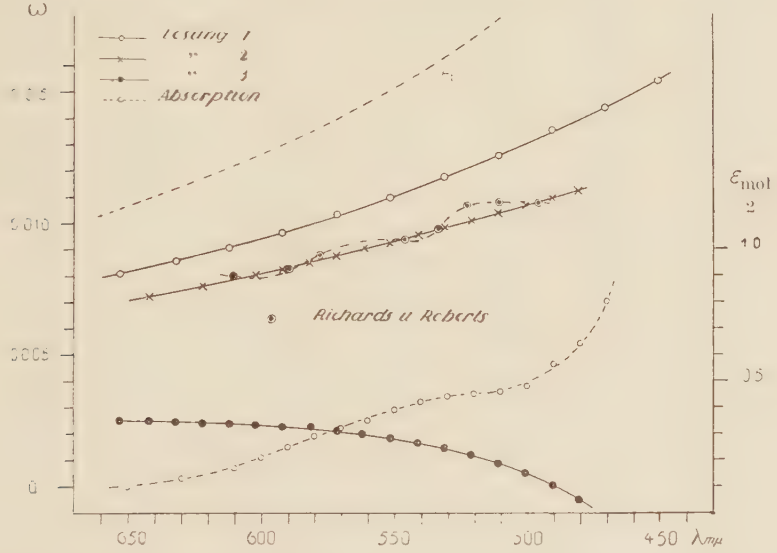


Fig. 10. Magnetische Drehung und Absorption von Ferrisulfat in Wasser.

Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$, Ferrinitrat $Fe(NO_3)_3$ und Ferrichlorid $FeCl_3$. Alle Salze drehen stark negativ; die Kurven des Nitrats und des Sulfats zeigen Anomalien, die von ihnen mit Teilbanden im Absorptionsspektrum in Beziehung gebracht werden.

Diese Messungen habe ich mit meiner Apparatur wiederholt, in der Hoffnung, den Verlauf der Anomalien durch Aufnahme von mehr Punkten genauer festzulegen.

Die folgenden Tabellen 14 und 15 enthalten die Resultate an wässrigen Lösungen von Ferrisulfat und Ferrinitrat in verschiedenen Konzentrationen.

[1]) E. Richards und R. W. Roberts, Phil. Mag. **3**, 770, 1927.

Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ in Wasser.
Magnetische Drehung:
$d = 0{,}65$ cm $H = 22600$ Gauss $T = 20—21^0$.

Tabelle 14.

$\lambda_{m\mu}$	Lösung 1 $s_{18/4} = 1{,}1354$ $q_2 = 0{,}154$		Lösung 2 $s_{18/4} = 1{,}1905$ $q_2 = 0{,}218$		Lösung 3 $s_{18/4} = 1{,}4059$ $q_2 = 0{,}480$	
	$\omega \cdot 10^4$	$\frac{\Omega}{2}$	$\omega \cdot 10^4$	$\frac{\Omega}{2}$	$\omega \cdot 10^4$	$\frac{\Omega}{2}$
653,0	80,9	– 3.00	—	—	25,4	– 3,03
642,0	—	—	72,3	– 3,16	25,0	– 3,19
632,0	86.0	– 3,30	—	—	24,6	– 3,36
622,0	—	—	76,1	– 3,49	24,0	– 3,53
612,0	90.8	– 3.64	—	—	24,0	– 3,67
602,0	—	—	80,5	– 3,84	23,6	– 3,87
592,0	96.7	– 4.00	82,5	– 4,04	22,6	– 4,08
581,5	—	—	85,0	– 4,22	22,6	– 4,26
571,5	103.4	– 4.36	87,5	– 4,45	21,0	– 4,52
561,5	—	—	90,3	– 4,71	20,0	– 4,78
551,5	109.6	– 5,04	92,2	– 5,05	18,4	– 5,07
541,0	—	—	95,5	– 5,28	16,5	– 5,38
531,0	117.7	– 5,61	98,3	– 5,61	14,5	– 5,73
521,0	—	—	101,1	– 5,96	12,1	– 6,09
510,5	125.6	– 6.41	103,7	– 6,43	8,9	– 6,52
500.5	—	—	106,8	– 6,81	4,8	– 6,99
490.5	135.5	– 7.20	109,4	– 7,33	0,4	– 7,50
480,5	—	—	112,0	– 7,98	– 5,2	– 8,10
470,5	143.9	– 8.53	—	—	—	—
450,5	154.2	– 9,98	—	—	—	—
$\Delta\,\Omega$	rot	0,2		0,2		0,1
	violett	0,5		0,4		0,2

Das Ferrisulfat war als trockenes Pulver ohne besondere Reinheitsbezeichnung von der Firma Siegfried in Zofingen bezogen, das Ferrinitrat von E. Merck in Darmstadt als „reinst pro analysi".

Die Konzentrationsbestimmung geschah titrimetrisch mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung nach Reduktion des Ferri- zu Ferro-eisen mittels Zn. (Beim Nitrat, nachdem vorerst die Salpetersäure durch Schwefelsäure vertrieben war.) Zur Titerstellung diente Natriumoxalat nach Sörensen von E. Merck.

In Fig. 10 und 11 sind auch die von Richards und Roberts an ihren Lösungen erhaltenen Punkte, sowie der von ihnen vermutete Verlauf der Drehungskurve eingezeichnet. Die Konzen-

Ferrinitrat $Fe(NO_3)_3$ in Wasser.

Magnetische Drehung:

$d = 0{,}65$ cm $H = 22600$ Gauss $T = 20$—21^0

Tabelle 15.

$\lambda_{m\mu}$	Lösung 1 $s_{20/4} = 1{,}0792$ $q_2 = 0{,}107$		Lösung 2 $s_{20/4} = 1{,}1964$ $q_2 = 0{,}265$		Lösung 3 $s_{20/4} = 1{,}3770$ $q_2 = 0{,}520$	
	$\omega \cdot 10^4$	Ω	$\omega \cdot 10^4$	Ω	$\omega \cdot 10^4$	Ω
653,0	91,4	− 2,63	68,6	− 2,76	30,6	− 2,81
632,0	97,3	− 2,97	72,6	− 3,04	31,6	− 3,07
612,0	103,7	− 3,18	76,5	− 3,31	31,6	− 3,36
592,0	110,3	− 3,65	81,2	− 3,65	32,0	− 3,71
581,5	114,5	− 3,74	83,3	− 3,86	31,6	− 3,91
571,5	118,8	− 3,90	86,2	− 4,02	31,6	− 4,11
561,5	122,9	− 4,20	88,7	− 4,28	31,0	− 4,37
551,5	127,0	− 4,56	90,9	− 4,57	30,4	− 4,63
541,0	132,5	− 4,65	94,3	− 4,78	30,0	− 4,88
531,0	137,7	− 4,95	96,9	− 5,10	29,6	− 5,17
521,0	142,8	− 5,26	99,9	− 5,30	28,4	− 5,50
510,5	147,8	− 5,85	102,8	− 5,83	28,0	− 5,83
500,5	154,3	− 6,08	106,5	− 6,14	—	—
490,5	160,0	− 6,62	111,1	− 6,41	—	—
480,5	167,5	− 7,03	116,6	− 6,73	—	—
470,5	174,0	− 7,71	—	—	—	—
$\Delta\,\Omega$	rot	0,2		0,1		0,05
	violett	0,4		0,2		0,1

trationen waren nahe dieselben wie die von mir benützten. Im Gegensatz zu diesen Kurven verlaufen die von mir erhaltenen vollkommen glatt. Es liegen keine Anzeichen der vermuteten Anomalien vor.

Richards und Roberts machen keine Angaben über die Genauigkeit ihrer Zahlen. Die Abweichungen ihrer Punkte von den glatten Kurven betragen nur wenige Einheiten der letzten von ihnen angegebenen Dezimalen.

Aus der Absorptionskurve ihrer Lösungen vermuten sie Teilbanden der Absorption für $Fe_2(SO_4)_3$ bei 570 und 530 mμ, für $Fe(NO_3)_3$ bei 535 mμ, deren Lagen im Spektrum mit ihren Drehungsanomalien übereinstimmen.

Die Resultate der Absorptionsmessung an meinen Lösungen sind in Tabelle 16 zusammengestellt und in Fig. 10 und 11 ein-

gezeichnet. Zur Messung diente das Spektralphotometer, hier unter Benützung der gewöhnlichen Beleuchtungsvorrichtung.

Ferrisulfat und Ferrinitrat in Wasser.

Absorption:

$d = 0{,}975$ und $0{,}268$ cm.

Tabelle 16.

$\lambda_{m\mu}$	$Fe_2(SO_4)_3$	$Fe(NO_3)_3$		
	$s_{18/4}=1{,}1878$ $q_2=0{,}214$ $\frac{\varepsilon_{mol}}{2}$	Lösung 1 $s_{20/4}=1{,}0792$ $q_2=0{,}107$ ε_{mol}	Lösung 2 $s_{20/4}=1{,}1964$ $q_2=0{,}265$ ε_{mol}	Lösung 3 $s_{20/4}=1{,}3770$ $q_2=0{,}520$ ε_{mol}
650	0,10	0,15	0,10	0,06
630	0,13	0,14	0,09	0,06
610	0,17	0,13	0,10	0,06
600	0,21	0,17	0,11	0,08
590	0,25	0,18	0,13	0,10
580	0,29	0,22	0,16	0,13
570	0,32	0,26	0,20	0,18
560	0,35	0,35	0,26	0,25
550	0,39	0,45	0,35	0,35
540	0,42	0,63	0,48	0,52
530	0,44	0,90	0,70	0,71
520	0,45	1,24	1,00	1,01
510	0,46	1,69	1,31	1,31
500	0,48	2,10	1,71	1,65
490	0,56	2,62	2,17	—
480	0,64	3,15	—	—
470	0,80	3,56	—	—

Das Absorptionsspektrum des Ferrisulfats steht in guter Übereinstimmung mit dem Befund von Richards und Roberts, es lässt deutlich bei 530 mμ eine Teilbande hervortreten. Beim Ferrinitrat hingegen kann auch in verschiedenen Konzentrationen keine Andeutung der vermuteten Teilbande gefunden werden.

In Übereinstimmung mit meinen Resultaten stehen die Angaben von Anderson[1]). Auch er findet eine Teilbande im Sichtbaren nur beim Ferrisulfat.

Anderson führte Absorptionsmessungen an Ferrisalzen auch im Infrarot aus. Danach liegt ein Maximum bei ungefähr 800—900 mμ und ein Minimum im Sichtbaren.

[1]) J. S. Anderson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **33**, 35, 1912.

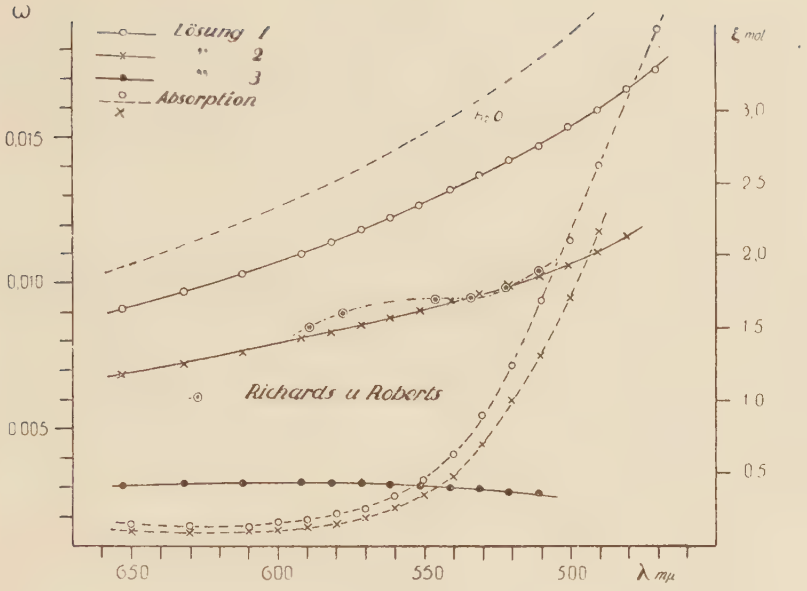


Fig. 11. Magnetische Drehung und Absorption von Ferrinitrat in Wasser.

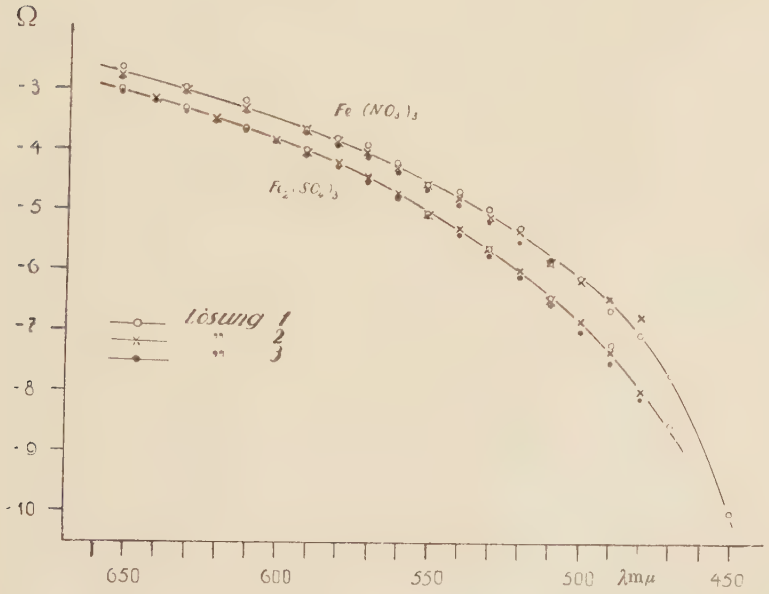


Fig. 12. Molare Drehung von Ferrisulfat und Ferrinitrat.

Fig. 12 enthält die Dispersionskurve der molaren Drehung Ω der untersuchten Salze. Sie erweist sich innerhalb der Messgenauigkeit als von der Konzentration unabhängig, ist negativ (nach Ingersoll[1]) auch im Infrarot) und steigt ihrem Absolutwert nach stark an bei Annäherung an die Absorptionsgrenze im Violett. Ein gleiches Verhalten fand Siertsema[2]) an Kaliumferricyanid (rotem Blutlaugensalz).

(Zur ausgedehnten Literatur über die Fragen der magnetischen Drehung und der Konstitution vgl. den Bericht von W. Voigt in Graetz Handb. d. E. u. d. M., Bd. IV, § 6, p. 404 ff.)

Der Zusammenhang zwischen magnetischer Drehung und Absorption ist bei den Eisensalzen nicht klar. Es kann nicht entschieden werden, ob normale Dispersion negativer Drehung oder anomale in Verbindung mit der Absorption im Violett vorliegt, solange Messungen über den Verlauf im Ultraviolett noch ausstehen.

V. Zusammenfassung.

§ 11.

Es wird eine Apparatur beschrieben mit starkem Magnetfeld (23000 Gauss) zur Messung der magnetischen Rotationsdispersion absorbierender Lösungen. Lösungen von drei anomal optisch aktiven, selektiv absorbierenden Körpern: Dithiourethan des l-Borneol (Tschugaeff), Benzalcamphoryledon-3-aceton (Rupe) und im Gegensatz zu Befunden von Pfleiderer Kampherchinon in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen keine anomale magnetische Drehung. Die Resultate von Pfleiderer werden als vorgetäuscht erklärt durch einen Mangel in seiner Apparatur. Die Gründe, die Pfleiderer dem Kampherchinon negative magnetische Drehung zusprechen liessen, werden als nicht stichhaltig bewiesen.

An wässrigen Lösungen von drei Salzen des Kobalt wird anomale magnetische Drehung beobachtet. Es ist möglich, den Verlauf durch die Absorptionsbande hindurch zu verfolgen und die vollständige Drehungsanomalie zu messen. Dieselbe wird mit der Absorption verglichen und steht in qualitativem Einklang mit der Dorfmann-Ladenburg'schen Theorie der paramagnetischen Drehung. Es wird die molare Drehung der gelösten Salze berechnet, sie erweist sich ausser bei $CoCl_2$ innerhalb der Messgenauigkeit als von der Konzentration unabhängig (Verdet'sches Gesetz).

[1]) L. R. Ingersoll, Journ. Opt. Soc. Am. **6**, Nr. 7, 1922.

[2]) L. H. Siertsema, vgl. Ann. d. Phys. Beibl. **25**, 296, 1901; **26**, 614, 1902.

An wässrigen Lösungen von Ferrisulfat und -nitrat können die Anomalien der Drehungskurve, welche Richards und Roberts fanden, nicht beobachtet werden. Die Kurven verlaufen vollkommen glatt. Übereinstimmend wird stark negative molare Drehung gefunden. Der Zusammenhang zwischen Drehung und Absorption ist hier nicht klar.

Die vorliegende Arbeit entstand im physikalischen Institut der Universität Basel. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher desselben, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach für die Anregung hiezu, sowie für das stete Interesse an ihrem Fortgang den herzlichsten Dank auszusprechen.

Basel, Physikalische Anstalt.

Curriculum vitae.

Ich Ernst Friedrich Miescher, wurde am 6. Oktober 1905 als Sohn des Ernst Miescher, Dr. jur. Advokat und Notar, und seiner Gattin Helene, geb. Gemuseus, in Basel geboren, wo meine Eltern noch heute leben.

Von 1912 bis 1924 besuchte ich die Basler öffentlichen Schulen. Im April 1924 bestand ich am oberen Gymnasium das Maturitätsexamen.

Vom S.-S. 1924 bis S.-S. 1925 studierte ich in Basel, W.-S. 1925/26 und S.-S. 1926 an der Universität in München, vom W.-S. 1926/27 bis W.-S. 1929/30 wiederum in Basel: Physik, Mathematik, Physikalische Chemie und Chemie.

Ich besuchte Vorlesungen und Praktika der folgenden Dozenten:

in Basel: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, A. Hagenbach, W. Matthies, H. Mohrmann, A. Ostrowski, H. Rupe, O. Spiess, H. Veillon, M. Wehrli, H. Zickendraht;

in München: C. Carathéodory, K. Fajans, L. Graetz, E. Grossmann, F. Hartogs, K. Herzfeld, F. Kirchner, E. Rüchardt, A. Sommerfeld, G. Wentzel.

Seit dem Frühjahr 1929 bin ich Assistent an der Physikalischen Anstalt in Basel.

Die vorliegende Arbeit, entstanden auf Anregung und unter der Leitung von Prof. Dr. A. Hagenbach, bildete die Lösung der Preisfrage des Jahres 1929 der mathem.-naturw. Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel.

Meinen Lehrern, insbesondere den Herren Prof. Dr. A. Hagenbach und Prof. Dr. W. Matthies danke ich für ihr Interesse und ihre Anregungen, die mir während meines Studiums zuteil wurden.

Dank schulde ich auch Herrn Dr. A. Krethlow, chem. Assistent an der Physikalischen Anstalt und meinem Freunde und Lehrer Dr. M. Wehrli, Privatdozent, für viele Ratschläge und fördernde Unterstützung während meiner Studienzeit.